

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 547.1.128:544.726:543.05

ГРНТИ 31.21.29, 31.15.35, 31.17.29

Инв. №

ПРИНЯТО:	УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"	Государственный заказчик Министерство образования и науки Российской Федерации
От имени Проректора по научной работе _____/ Иванов А.О./	От имени Директора Департамента Государственной научно-технической и инновационной политики Минобрнауки России _____/ Наумов А.В. /

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 2 этапа Государственного контракта
№ П749 от 12 августа 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1

Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.
Проект: Синтез новых гибридных сорбентов, содержащих алкиламинопиридиновые фрагменты, с целью их применения в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод
Руководитель проекта: _____/Засухин Антон Сергеевич (подпись) М.П.

Екатеринбург
2010 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту П749 от 12 августа 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. №
1 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Руководитель темы:

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Засухин А.С.
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Хузагалеев Р.Р.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Москалева Ю.С.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Музипова Э.Ф.
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 62 с., 1 ч., 14 рис., 10 табл., 39 источн., 0 прил.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД, ХЕЛАТНЫЕ СОРБЕНТЫ, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № П749 «Синтез новых гибридных сорбентов, содержащих алкиламинопиридиновые фрагменты, с целью их применения в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод» (шифр «НК-262П») от 12 августа 2009 по направлению «Органическая и элементоорганическая химия. Аналитическая химия органических соединений» в рамках мероприятия 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами.», мероприятия 1.3 «Проведение научных исследований молодыми учеными – кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах», направления 1 «Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий.» федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Цель работы – Поиск новых сорбентов для определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ по 2 этапу Государственного контракта: атомно-абсорбционная спектроскопия; атомно-эмиссионная спектроскопия; синхронный ТГ-ДТА/ДСК анализ совместно с масс-спектрометрией; ионометрия; хроматография; микроволновая пробоподготовка.

Инструментарий, использованный при выполнении отдельных видов работ по 2 этапу Государственного контракта: Спектрометр атомно-абсорбционный Solaar M6; Спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300; Прибор синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 PC/4/H LUXX; Иономер И-130М; Хроматограф газовый с цифровым контролем газа-носителя Termo Focus GC; Высокоэффективный жидкостный хроматограф типа LC-20 «Prominence»; Система микроволновой пробоподготовки MARC 5.

Результаты работ по 2 этапу НИР включают:

1. Материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем 62 с.), включая:

- аналитический отчет о проведении теоретических и (или) экспериментальных исследований;
- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;

- модели, методы, программы и (или) алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей.

2. Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

3. Копия 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

В ходе выполнения 2 этапа НИР было проведено исследование термической устойчивости сорбционного материала – пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана. Изучены протолитические, комплексообразующие, селективные и регенерационные свойства синтезированного сорбента. Проведено испытание сорбента в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов. Сконструированы угольно-пастовые электроды, модифицированные пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном. Проведена электрохимическая аттестация созданных сенсоров, включающая апробацию на модельных растворах и реальных объектах. Выработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической и электрохимической методик определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. В Журнал Физической Химии (журнал ВАК) подана заявка на опубликование статьи, отражающей основные результаты НИР, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Статья принята к печати и ориентировочно будет опубликована в марте-апреле 2011 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ	2
РЕФЕРАТ	3
СОДЕРЖАНИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
1 АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ	8
2 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	10
2.1 Исследование термической устойчивости пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана	10
2.2 Изучение протолитических, комплексообразующих, селективных и регенерационных свойств сорбента	12
2.2.1 Изучение протолитических свойств сорбента	12
2.2.2 Изучение комплексообразующих свойств сорбента	14
2.2.3 Изучение селективных свойств сорбента	16
2.2.4 Изучение регенерационных свойств сорбента	18
2.3 Испытание сорбента в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов	21
2.4 Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном. Электрохимическая аттестация созданных сенсоров, включающая апробацию на модельных растворах и реальных объектах ..	23
2.4.1 Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном	24
2.4.2 Определение рабочего диапазона pH УПЭ	25
2.4.3 Определение предела обнаружения, области линейности и крутизны электродной функции УПЭ	30
2.4.4 Определение времени отклика УПЭ	33
2.4.5 Определение коэффициентов потенциометрической селективности УПЭ	36
2.4.6 Апробация УПЭ на модельных растворах	37
2.4.7 Апробация УПЭ на реальном объекте	39
3 ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	41

3.1 Модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей.....	43
3.2 Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики	44
4 ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР	45
4.1 Общие сведения о публикациях	45
4.2 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию	46
4.3 Справка о принятии статьи к печати.....	47
4.4 Рукопись статьи.....	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	60

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы в последние годы остаются наиболее существенными поллютантами из огромного числа загрязняющих веществ, так как, в отличие от радионуклидов, они не подвержены радиоактивному распаду и не разлагаются, как органические загрязнители, а, претерпевая изменения, только перераспределяются по компонентам экосистемы, постоянно находясь в ней. Оставаясь необходимыми элементами в обменных процессах организма человека, в концентрациях, значительно превышающих ПДК, тяжелые металлы способны оказывать сильнейшее токсическое воздействие. При этом зачастую определение данных загрязнителей осложняется тем фактом, что во многих объектах окружающей среды они находятся в концентрации ниже, чем пределы обнаружения аналитического метода, что не позволяет использовать наиболее распространенные прямые методы для их определения. Для решения данной проблемы в аналитической практике широко применяются методы концентрирования и разделения при помощи различных типов ионообменников. При этом остается актуальным совершенствование методик синтеза сорбционных материалов, приводящих к получению новых высокоэффективных сорбентов.

В последние годы повышенное внимание уделяется синтезу новых гибридных органо-неорганических поглотителей так называемым «золь-гель» методом. Основным достоинством данного метода является относительная легкость варьирования структурных и физико-химических свойств сорбентов с возможностью введения различных функциональных групп, селективно взаимодействующих с определяемым компонентом объекта исследования.

Целью настоящего проекта является поиск новых сорбентов для определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод.

Конкретными задачами 2 этапа НИР являлись:

1. Исследование термической устойчивости сорбционных материалов.
2. Изучение протолитических, комплексообразующих, селективных и регенерационных свойств синтезированных сорбентов.
3. Испытание сорбентов в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов.
4. Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных пиридилалкилированными аминопропилполисилоксанами. Электрохимическая аттестация созданных сенсоров, включающая апробацию на модельных растворах и реальных объектах.
5. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической и электрохимической методик определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Публикация результатов НИР в зарубежных журналах и в журналах ВАК

1 АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ

Проект посвящен разработке методов синтеза, изучению физико-химических свойств и аналитического применения новых гибридных кремнийорганических хелатных сорбентов с аминоалкилпиридилными функциональными группами в процессах определения, разделения и концентрирования переходных металлов при анализе природных и сточных вод.

В соответствии с детализированным планом работ по 1 этапу выполнения проекта проведен анализ литературных источников по заявленной проблеме за период с 1998 по 2008 гг, написан аналитический обзор, позволивший определить направление поисковых научно-исследовательских работ.

Проведены прогнозные теоретические и экспериментальные исследования по выбору оптимальных методов синтеза новых гибридных кремнийорганических хелатных сорбентов с аминоалкилпиридилными функциональными группами.

Впервые синтезирован новый гибридный органо-неорганический сорбент – пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан. Синтез сорбента осуществлен золь-гель методом. Состав полисилоксана установлен методами ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Удельное содержание аминоэтилпиридилных функциональных групп в сорбенте составляет 4.43 ммоль/г. Структура пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана исследована по методу БЭТ с адсорбцией-десорбцией жидкого азота. Величина удельной поверхности сорбента составила 121.71 м²/г, что сопоставимо с аналогичной величиной для сорбентов, полученных по золь-гель технологии. Установлено, что у полисилоксана преобладают поры, диаметр которых находится в интервале 100–300 ангстрем.

Изучены условия сорбции ионов тяжелых металлов синтезированным сорбентом. Установлено, что аммиачно-ацетатный буферный раствор является оптимальным для извлечения ионов тяжелых металлов. Для ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), свинца (II) и кадмия (II) определены оптимальные для сорбции значения pH среды, соответствующие их максимальному извлечению. Для ионов меди (II) pH_{опт}=6.5-7.5, для ионов кадмия (II) pH_{опт}=5.0-7.0. Извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) практически не зависит от кислотности раствора и лишь незначительно возрастает с увеличением pH. Извлечение ионов цинка (II) и свинца (II) достигает максимального значения при pH=8.0.

Изучено влияние концентрации иона-комплексообразователя на сорбционную способность пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, построены изотермы сорбции. Полученные зависимости обработаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. Показано, что для описания изотерм сорбции ионов переходных металлов полисилоксаном наилучшим образом

подходит модель Редлиха–Петерсона, т.е. поверхность сорбента является химически неоднородной, т.е. имеются сорбционные группы различной химической природы, отличающиеся по химической активности. При этом сорбционный процесс протекает по механизму Ленгмюра: на поверхности образуется мономолекулярный слой.

Установлены значения сорбционной емкости по ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II), которые составили 2.089 ммоль/г, 1.735 ммоль/г, 1.511 ммоль/г и 1.040 ммоль/г соответственно. Показано, что по данному параметру пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан превосходит сорбент со сходными функциональными группами, но синтезированный методом модифицирования поверхности кремнезема. Определен ряд сродства ионов переходных металлов к ПЭАППС: $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$.

2 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследование термической устойчивости пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

Полисилоксаны благодаря высокой термической стабильности находят широкое применение в современной промышленности в качестве смазочных масел, покрытий, адгезивов, в катализе и газовой хроматографии. Термическая устойчивость является важной характеристикой полисилоксановых сорбентов, поскольку определяет температурную область их возможного применения. В то же время исследование процессов термической деструкции играет важную роль как метод изучения строения полисилоксанов. Наиболее информативным в этом отношении является термогравиметрический анализ в сочетании с масс-спектрометрией, позволяющий оценить как саму термостабильность, так и последовательность разрушения сорбента [1].

Исследование термической устойчивости пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана проведено с помощью газоаналитической системы на основе квадрупольного масс-спектрометра Netzsch STA 409 Luxx/ QMS 403 C Aeolos в токе аргона при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Исходная масса образца – 24.1 мг.

На рисунке 1 представлены термоаналитические кривые для пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана. Первый участок на кривой ТГ в области $50\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующий потере массы в 2.5% от исходной, связан с испарением физически адсорбированной на поверхности полисилоксана воды. При этом на кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект. Дальнейшее уменьшение массы образца, равное 16.53%, в интервале $150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ отвечает началу разрушения органической составляющей вещества, в первую очередь, отщеплением небольших фрагментов, содержащих пиридиновое кольцо. Кроме того, происходит удаление воды из пор полисилоксана. Последний участок кривой ТГ при $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует окислению органической составляющей до CO_2 , NO и NO_2 , а также конденсации силанольных групп ксерогеля. Наличие экзотермических эффектов на кривой ДСК при $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ связано с деструкцией органических групп вещества [2, 3]. Выводы о процессах, происходящих с исследуемым веществом при нагревании, сделаны на основе анализа зависимостей ионного тока от температуры (масс-спектрограмм) детектора дериватографа, фиксирующего образование соответствующих молекулярных ионов (рисунок 2).

Общая потеря массы исследуемого полисилоксана при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 33.03%, что находится в соответствии с данными элементного анализа, проведенного в рамках 1 этапа НИР. То есть, данное обстоятельство дополнительно подтверждает состав полисилоксана.

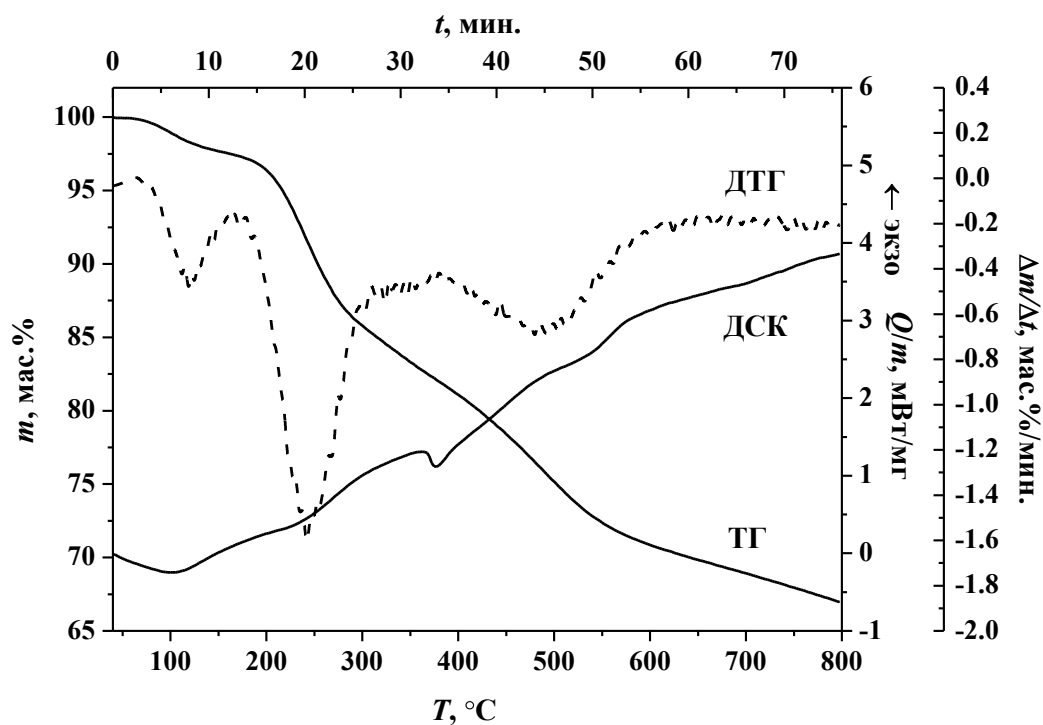


Рисунок 1 – Термоаналитические кривые для пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

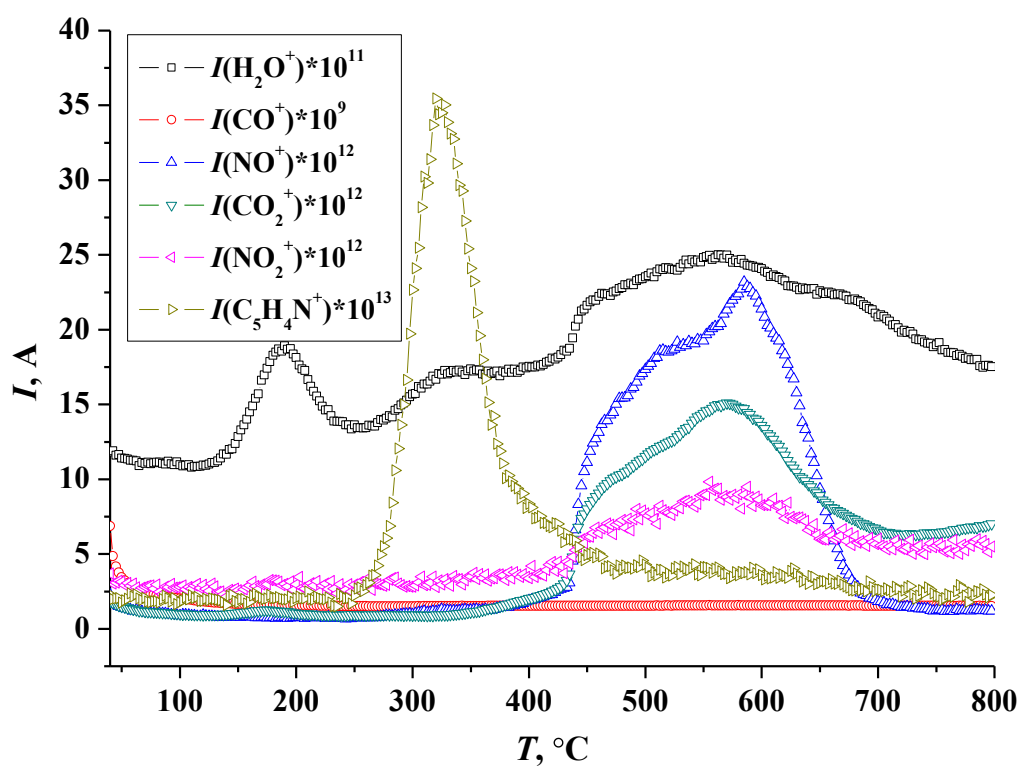


Рисунок 2 – Результаты масс-спектрометрического анализа выделяющихся газов в ходе деструкции пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

Т.о., можно сделать вывод, что пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан является термически устойчивым веществом вплоть до температуры 150°C. В литературе отмечается [4], что для веществ, проявляющих сорбционные свойства за счет хемосорбции и ионного обмена, с увеличением температуры происходит увеличение максимальной обменной емкости, т.к. происходит дополнительная активация активных центров сорбента. Т.е., для исследуемого полисилоксана возможно увеличение его эффективности при извлечении тяжелых металлов из водных сред за счет проведения сорбционного эксперимента при достаточно высоких температурах. Однако это в свою очередь накладывает некоторые ограничения на используемую для данных целей аппаратуру.

2.2 Изучение протолитических, комплексообразующих, селективных и регенерационных свойств сорбента

2.2.1 Изучение протолитических свойств сорбента

Константы диссоциации функционально-аналитических групп (ФАГ) сорбентов определяют их реакционную способность, кинетику и селективность сорбции, а также устойчивость комплексов [5, 6].

Целью проведения данного пункта исследований в рамках настоящей НИР являлось определение констант диссоциации ФАГ пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, имеющего в своем составе слабоосновные 2-аминоэтилпиридиновые группы. Для этого нами было проведено потенциометрическое титрование сорбента методом отдельных навесок.

В мерные колбы вместимостью 50.0 см³ помещали навеску исследуемого полисилоксана (0.02 г), 2.5 см³ 1.0 моль/дм³ раствора KCl для поддержания постоянной ионной силы раствора и различные аликвотные порции 0.01 моль/дм³ раствора HCl, выступающего в качестве титранта. После чего уровень раствора в колбах доводили дистиллированной водой до риски и тщательно перемешивали. pH раствора измеряли при помощи иономера И-130.2М, оснащенного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и насыщенным хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами при температуре (20±1)°C в течение 17 суток. Для определения константы диссоциации ФАГ сорбента использовали уравнение Гендерсона-Гассельбаха для титрования основания:

$$pK_b = pOH + m \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (1)$$

где pK_b – показатель константы основности, α – степень нейтрализации ФАГ сорбента раствором титранта, m – параметр, связанный с электростатическим взаимодействием ФАГ в сорбенте.

На рисунке 3 представлены интегральные кривые потенциометрического титрования пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана раствором HCl при разных временах контакта фаз. На кривых титрования наблюдается один явно выраженный скачок, соответствующий

протонированию группы $-NH-$ алифатической части ФАГ полисилоксана. Второго скачка, соответствующего протонированию азота пиридинового кольца, на кривых не наблюдается, что объясняется низкой основностью группы. Установлено, что равновесие в исследуемой системе устанавливается в течение 11 дней.

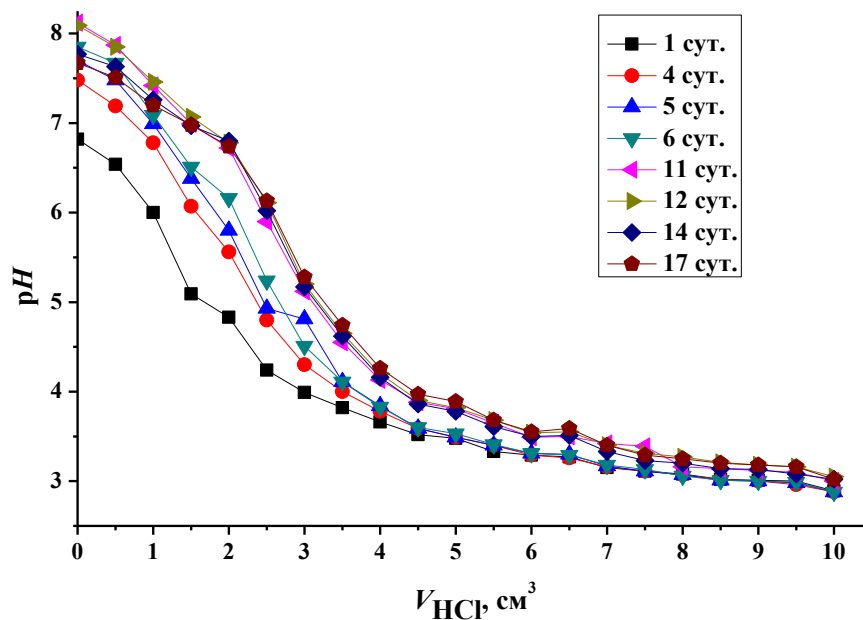


Рисунок 3 – Кривые потенциометрического титрования пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана раствором HCl при разных временах контакта фаз

Величину pK_b определяли по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат в координатах $pOH - \lg((1-\alpha)/\alpha)$ (рисунок 4).

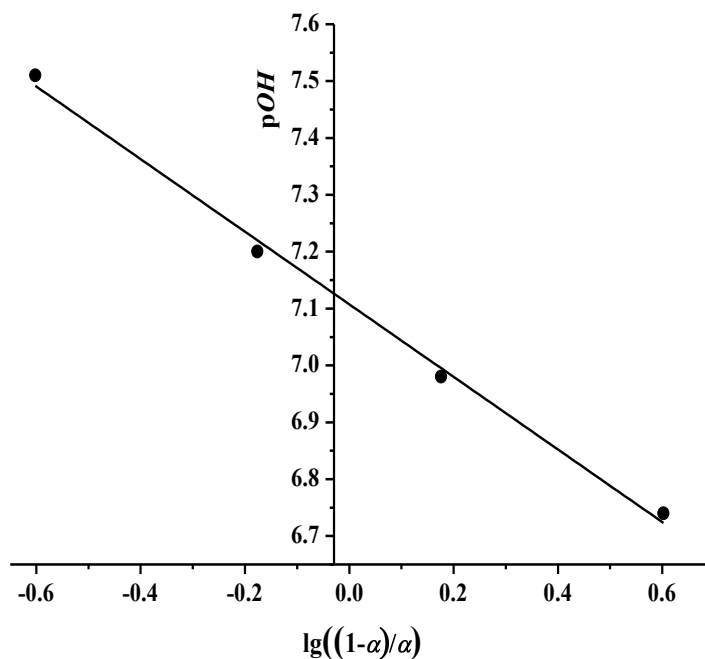


Рисунок 4 – Зависимость pOH равновесного раствора от величины $\lg((1-\alpha)/\alpha)$ при титровании пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

Значение pK_{b1} ФАГ пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, рассчитанное из данных рисунка 4 с учетом значения m при $\alpha=0.5$, составило 7.11. При этом pK_{b1} мономерных аналогов, в качестве которых были выбраны 2-(2-метиламиноэтил)-пиридин и 2-(аминоэтил)пиридин, составляют 4.38 [7] и 4.56 [8] соответственно.

Т.о., закрепление 2-аминоэтилпиридиновых групп на полисилоксановой матрице приводит к значительному понижению основности азота алифатической части ФАГ. Известно [5], что величины констант диссоциации ФАГ сорбентов во многих случаях оказываются достаточно близкими к константам диссоциации кислотно-основных групп мономерных аналогов. Однако полимерная природа сорбентов, наличие других химически активных групп, степень однородности и другие факторы оказывают существенное влияние на кислотно-основные свойства сорбентов, что подтверждают результаты настоящей работы.

2.2.2 Изучение комплексообразующих свойств сорбента

Комплексообразующие свойства являются важнейшими характеристиками хелатообразующих сорбентов. Они характеризуются составом комплекса, энергией связи ионов металла с электродонорными атомами лигандных групп сорбента, константами устойчивости комплексов [5]. В общем случае знание данных свойств позволяет прогнозировать процесс сорбционного извлечения ионов металлов при их совместном присутствии из раствора.

При исследовании комплексообразования в фазе полисилоксана необходимо учитывать, что процессы взаимодействия ионов металлов с хелатообразующими сорбентами довольно сложны. В приповерхностном слое сорбента аномально велики локальные концентрации реагентов, неоднородно их распределение по его поверхности и объему, возможны такие феномены, как, например, латеральное взаимодействие привитых реагентов; искажение координационной сферы закрепленных металлокомплексов; влияние электростатического потенциала поверхности, химической природы и концентрации электролитов в жидкой фазе на поверхностные реакции; образование не одного, а нескольких типов поверхностных комплексов [9, 10]. Учет особенностей химических реакций в адсорбционном слое по сравнению с реакциями в гомогенных растворах приводит к тем или иным содержательным физико-химическим моделям хемосорбции. В настоящей работе для расчета констант устойчивости комплексов, образуемых ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) с функциональными группами пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, использовалась модель химических реакций.

Главный постулат модели – устойчивость закрепленных комплексов определяется только их составом и не зависит от степени заполнения поверхности. В модели не используют

априорных предположений о числе сортов и стехиометрическом составе продуктов реакций в сорбционном слое.

Если на поверхности сорбента происходит реакция



то в модели химических реакций концентрационную константу β_{qm} устойчивости закрепленного комплекса $\overline{M_m Q_q}$ записывают как

$$\beta_{qm} = \frac{[\overline{M_m Q_q}]}{[M]^m \cdot [\bar{Q}]^q}, \quad (3)$$

где $[M]$ – концентрация ионов металла в растворе, $[\bar{Q}]$ – концентрация координационно-активных групп сорбента, $[\overline{M_m Q_q}]$ – концентрация комплексов в поверхностном слое, m и q – параметры, учитывающие стехиометрию протекающей реакции.

Уравнение (3) по форме аналогично выражениям для констант устойчивости комплексов в растворах. Это большое достоинство модели, гарантирующее применимость для ее параметрической идентификации всего арсенала средств, развитого для исследования равновесий в растворах или экстракционных системах [9].

В литературе [11-15] описаны комплексы мономерного аналога пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана – 2-(2-аминоэтил)пиридина – с ионами тяжелых металлов. В большинстве случаев [12-15] образуются комплексы состава 1:2 (металл:лиганд). Учитывая, что эти комплексы были получены в избытке комплексообразователя, а также то, что в фазе полисилоксана координация 1:2 сложно реализуема, нами было введено допущение, что комплексообразование между ионом тяжелого металла и функциональными группами сорбента происходит в соотношении 1:1.

Оценку констант устойчивости комплексов, образуемых ионами меди, кобальта, никеля, кадмия, цинка и свинца с функциональными 2-аминоэтилпиридиновыми группами вели по экспериментальным точкам изотерм сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном, полученных нами ранее [16, 17] (а также представленных в рамках научно-технического отчета по 1 этапу настоящей НИР), с использованием программы CLINP 2.1 [9]. Константы устойчивости $\lg \beta_1$ рассчитывали нелинейным методом наименьших квадратов, минимизируя остаточную дисперсию

$$s_0 = \frac{1}{N-V} \sum_{k=1}^N W_k (A_k^{блч} - A_k^{эксн})^2, \quad (4)$$

где $A_k^{блч}$ – измеряемое свойство, вычисленное по модели; $A_k^{эксн}$ – измеряемое свойство, вычисленное экспериментально; N – число точек, в зависимости состав-свойство; V – количество рассчитываемых параметров; k – номер экспериментальной точки; $W_k = 1/[A_k s_r(A_k)]^2$

– статистический вес k -ого измерения с относительной погрешностью измерения $s_r(A_k)$. При расчетах принимали $s_r(A_k)=0.25$. Модель признавалась адекватной, если остаточная дисперсия являлась величиной порядка 1. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Константы устойчивости комплексов ионов тяжелых металлов, образующихся на поверхности перидилэтилированного аминопропилполисилоксана

Ион металла	$\lg\beta_1$
Cu(II)	2.27
Ni(II)	2.06
Co(II)	1.89
Zn(II)	2.06
Cd(II)	1.53

Таким образом, по устойчивости образуемых на поверхности пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана комплексов ионы тяжелых металлов располагаются в следующей последовательности: Cu (II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Cd(II). Этот ряд совпадает с рядом сродства, полученным ранее [16, 17] при обработке изотерм сорбции в соответствии с уравнением Фрейндлиха. Данное обстоятельство подтверждает повышенное сродство исследуемого вещества по отношению к ионам меди (II) по сравнению с остальными ионами. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что поверхностные комплексы являются довольно устойчивыми. Этот факт позволяет сделать вывод о перспективности использования данного материала в качестве селективного поглотителя для разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов.

2.2.3 Изучение селективных свойств сорбента

Селективность хелатообразующих сорбентов отражает различие в устойчивости комплексов, образуемых в фазе сорбента. На этих различиях основано аналитическое применение хелатообразующих сорбентов. Известно [5, 10], что селективность зависит от условий сорбции: pH раствора, концентрации и состояния ионов металлов в растворе, солевого фона и присутствующих в растворе лигандов.

Для изучения селективности пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана строили зависимости коэффициентов извлечения ионов тяжелых металлов из раствора от кислотности среды. Для этого в химический стаканчик помещали по 5.0 см³ 1·10⁻³ моль/дм³ растворов, содержащих ионы меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II), свинца (II), 1.0 см³ концентрированной уксусной кислоты, 10 см³ дистиллированной воды и доводили pH на иономере концентрированным раствором аммиака до значений 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5 и 8.0. Затем

содержимое стаканчиков количественно переносили в мерные колбы вместимостью 50.0 см³, в которые предварительно были помещены навески пиридилэтилированного аминпропилполисилоксана массой 0.0200 г, и доводили до метки дистиллированной водой (растворы сравнения готовили сходным образом за исключением того, что в колбы не помещалась навеска сорбента). Таким образом, исходная концентрация ионов металлов (II) в растворах составляла 1·10⁻⁴ моль/дм³. Колбы оставляли на 7 суток при периодическом перемешивании. Затем сорбент отфильтровывали, и содержание соответствующего катиона металла в маточном растворе и растворе сравнения определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией на спектрометре Thermo Solar M6.

Коэффициент извлечения R каждого из рассматриваемых ионов рассчитывали по формуле:

$$R(\%) = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_{исх}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ – канцентрация иона металла соответственно в растворе сравнения и маточном растворе, моль/ дм³. Затем строили зависимости в координатах R – pH (рисунок 5).

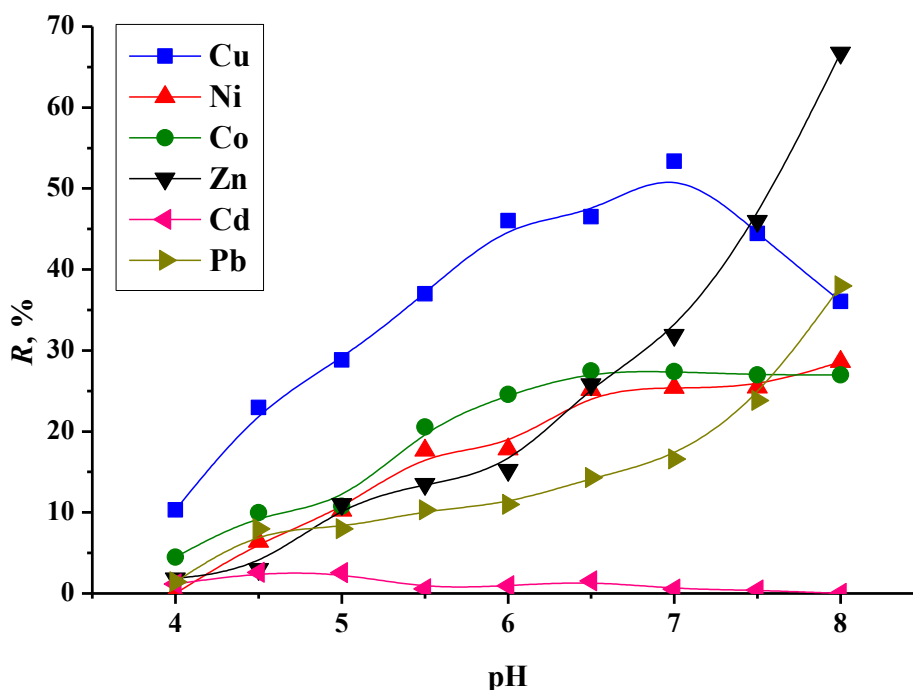
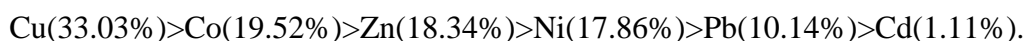


Рисунок 5 – Коэффициент извлечения ионов тяжелых металлов ПЭАППС в зависимости от pH (одновременное присутствие ионов в растворе). $C_{исх}(Me(II))=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $T=293 \pm 2$ К

Как видно из представленных зависимостей, пиридилэтилированный аминпропилполисилоксан проявляет определенную селективность по отношению к ионам меди ионов меди (II) в присутствии ряда мешающих ионов тяжелых металлов в широком диапазоне pH.

Наибольшее мешающее действие при извлечении меди (II) оказывают ионы цинка (II) в нейтральных и слабощелочных растворах. В условиях эксперимента извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) значительно ниже, чем их извлечение из индивидуальных растворов (см. отчет по 1 этапу НИР, рисунок 24). Сорбция этих ионов подавляется в присутствии меди (II) и цинка (II), которые, вероятно, образуют более устойчивые комплексы с функциональными группами сорбента (см. таблицу 1).

В качестве оптимального значения кислотности раствора для преимущественного извлечения ионов меди (II) нами было выбрано $pH=6.5$. В данных условиях содержание удерживаемых на поверхности сорбента ионов металлов по отношению к их суммарному количеству выглядит следующим образом:



Мы предполагаем, что селективность пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана к ионам меди (II) можно повысить за счет разделения компонентов смеси в потоке, однако, для подтверждения данного предположения необходимо провести эксперимент по изучению кинетики сорбции исследуемым сорбентом (исследование не входит в детализированный план выполнения поисковых НИР).

2.2.4 Изучение регенерационных свойств сорбента

В ионообменных процессах функциональные группы сорбента постепенно переходят из одной ионной формы в другую, теряя при этом способность к участию в данной реакции, однако вследствие обратимости обмена ионит можно регенерировать, т.е. вернуть в исходную рабочую форму. Возможность регенерации хелатообразующих сорбентов и многократного их использования зависит от природы хелатообразующих групп и прочности комплексов, образуемых в фазе сорбентов, а также от особенностей матрицы, возможности протекания необратимых процессов в фазе сорбента [5].

Когда ионы металлов образуют с хелатообразующими группами сорбента очень прочные комплексы, регенерация затруднена или практически невозможна, но в ряде случаев регенерация легко осуществима и сорбенты могут использоваться многократно [18].

Выделяют два типа регенерации: безреагентную и реагентную (или химическую). К безреагентным методам относятся термическая регенерация и электрохимическая регенерация [19, 20]. Безреагентные методы регенерации наиболее эффективны при в процессах водоочистки (так как они не требуют введения специальных реагентов), однако требуют применения специального оборудования.

Химической называется регенерация, осуществляемая добавлением реагентов, содержащих вытесняющий ион. Этот способ применяют в лабораториях и на производстве для регенерации

индивидуальных ионитов. Именно данному типу регенерации отдано предпочтение в настоящей НИР.

Процесс регенерации включает промывку сорбента раствором регенеранта и отмывку от регенеранта. Промывка регенерантом прекращается, когда достигнута определённая полнота регенерации. Критерием полноты протекания данного процесса является завершение вытеснения противоионов, которое констатируется отрицательной реакцией удаляемого иона в фильтрате.

Иониты регенерируют растворами хлороводородной, серной или азотной кислот, выбирая такие концентрации регенерантов и температуры, при которых исключается протекание окислительно-восстановительных реакций; также часто применяют растворы слабых щелочей, солей и комплексообразующих веществ, например комплексонов, цианидов, тиомочевины [5]. В зависимости от легкости десорбции противоиона применяют 1 моль/дм³ (для удаления однозарядных ионов) или 2-3 моль/дм³ (для удаления других ионов) растворы кислот. Объём раствора, необходимый для регенерации, рассчитывается в соответствии с массой ионита и количеством сорбируемого им иона.

По завершении регенерации сорбент отмывают от регенеранта. Если обменная ёмкость ионита в результате регенерации не восстанавливается до первоначального значения, то это может быть следствием неполноты десорбции противоионов и возможных на стадии эксплуатации процессов отщепления активных групп или их блокирования. В первом случае нужно (если необходима полная регенерация) продолжить обработку тем же регенерантом и провести промывку. Минеральные примеси, блокирующие ионит, удаляют с помощью ультразвука [21] либо при помощи растворов различных комплексообразователей.

В настоящей НИР регенерационные свойства пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана рассматривались только по отношению к ионам меди (II). В качестве регенерантов были выбраны сильные неорганические кислоты (соляная и азотная) и органические кислоты (ЭДТА, щавелевая и лимонная), способные образовывать с ионами меди (II) комплексные соединения. Т.о., в рамках данной работы предполагалось проведение десорбции ионов меди (II) за счет а) кислотного вымывания иона из фазы сорбента, либо б) за счет образования более устойчивых комплексов между ионов меди и регенерантом по сравнению с комплексами данного иона с функциональными группами сорбента.

Десорбционный эксперимент проводили по следующей методике. В мерные колбы вместимостью 50.0 см³, в которые предварительно были помещены навески сорбента массой 0.0200 г, поместили аликвотные части 0.1 моль/дм³ раствора нитрата меди (0.1 и 5.0 см³), затем довели раствор до метки аммиачно-ацетатным буферным раствором с pH=6.5. Т.о. концентрация ионов меди (II) в растворах с учетом разбавления составила 0.0002 и 0.01 моль/ дм³ соответственно. Колбы оставили на 7 суток при периодическом перемешивании. Растворы

сравнения готовили сходным образом без внесения в колбы навески сорбента. Затем отделяли сорбент от маточного раствора на фильтре «синяя лента» и определяли концентрацию ионов меди (II) в маточном растворе и растворе сравнения методом ААС, сорбент высушивали.

Далее проводили десорбцию рассматриваемыми реагентами с концентрацией 0.1 моль/дм³ (за исключением раствора ЭДТА, концентрация которого составила 0.05 моль/дм³). Для этого к сорбенту добавляли по 20.0 см³ раствора реагента. Колбы оставляли на два дня, далее доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали, отфильтровывали и снова определяли концентрацию ионов меди в растворе ААС. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты эксперимента по регенерации пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

Регенерант	$C_{\text{исх. Cu (II), моль/дм}^3}$	$\Delta C, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{после десорб. Cu(II), мг/дм}^3}$
HCl	$2 \cdot 10^{-4}$	2.11	0.64
HNO ₃		2.11	0.72
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈		2.05	0.69
H ₂ C ₂ O ₄		2.17	0.51
H ₃ C ₆ H ₅ O ₇		1.81	0.59
HCl	0.01	46.14	6.19
HNO ₃		44.06	8.55
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈		44.45	8.18
H ₂ C ₂ O ₄		38.80	1.71
H ₃ C ₆ H ₅ O ₇		41.58	7.60

где $C_{\text{исх. Cu(II)}}$ – концентрация раствора соли меди (II) до сорбции; ΔC – разница концентраций ионов меди (II) в растворах сравнения и после сорбции; $C_{\text{после десорб.}}$ – концентрация ионов меди (II) в растворе после десорбции.

Как видно из таблицы 2, ни одним из рассматриваемых реагентов не удалось достичь полной десорбции ионов меди (II) из фазы сорбентов. Наибольшая степень десорбции ионов меди (II) наблюдается при использовании растворов HNO₃ и C₁₀H₁₆N₂O₈ (ЭДТА). Данные реагенты были выбраны для более детального исследования регенерационных свойств сорбента. Для этого проводили многостадийную регенерацию сорбента: сорбент, содержащий различное количество меди (II), промывали тремя порциями регенеранта по 10.0 см³ (первая стадия) и один раз – 20.0 см³ (вторая стадия). Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты эксперимента по многостадийной регенерации пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

Регенерант	ΔC , мг/дм ³	*C , мг/дм ³	$^{**}C$, мг/дм ³	0C , мг/дм ³
HNO ₃	2.11	0.72	0.10	0.82
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	2.05	0.67	0.03	0.70
HNO ₃	44.06	9.11	0.19	9.30
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	44.45	7.94	0.61	8.55

где *C – концентрация ионов меди (II) в растворе после первой стадии десорбции; $^{**}C$ – концентрация ионов меди (II) в растворе после второй стадии десорбции; 0C – общая концентрация ионов меди (II) в растворе после десорбции.

Как видно из представленных данных, многостадийная десорбция позволяет повысить эффективность процесса регенерации по сравнению с одностадийной десорбцией. При этом большее количество ионов меди (II) выходит из фазы сорбента в течение первой стадии процесса. Наилучшим десорбционным реагентом для пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана является 1 моль/дм³ азотная кислота. Однако стоит отметить, что даже с использованием многостадийной десорбции не удастся полностью провести регенерацию сорбента: степень десорбции составляет 38.86 % и 21.11 % для исходных концентраций ионов меди $2 \cdot 10^{-4}$ и 0.01 моль/дм³ соответственно. Результаты данного исследования не исключают возможность аналитического применения пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана в качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из растворов, что продемонстрировано в п. 2.3.

2.3 Испытание сорбента в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов

В качестве модельного раствора для демонстрации возможности аналитического применения пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана нами был выбран раствор, одновременно содержащий эквимольные количества ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II), свинца (II) при различном значении pH. Нами показано, что в данных условиях исследуемый сорбент проявляет селективность при извлечении ионов меди (II) (см. п. 2.2.3). Однако при использовании сорбента при сорбционном концентрировании ионов тяжелых металлов из реальных объектов результаты могут отличаться от результатов исследования модельных растворов. В связи с этим нами была проведена апробация исследуемого сорбента для определения ионов металлов в водопроводной воде. Для анализа отбиралась вода в лаборатории № 312 Уральского государственного университета. Затем проводилась пробоподготовка согласно следующей методике.

В химический стакан вместимостью 250 см³ поместили 200 см³ анализируемой воды, 10 см³ концентрированной уксусной кислоты и довели значение pH раствора на иономере И-130.2М концентрированным раствором аммиака до pH=6.5. После чего перенесли содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 2000.0 см³, довели до метки анализируемой водой. Качественный и количественный анализ подготовленной таким образом воды осуществили методами атомной спектроскопии, используя спектрометры iCAP 6300 и Solaar M6.

Далее в 20 конических колб поместили навески 0.0250 г пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, 50.0 см³ подготовленной, как описано выше, питьевой воды с pH=6.5 и оставили растворы при постоянном перемешивании. Затем сорбент отделили от маточных растворов на фильтре «синяя лента», промыли 2-3 раза дистиллированной водой и высушили при комнатной температуре. Т.к. по результатам изучения регенерационных свойств полисилоксана (см. п. 2.2.3) установлено, что полная десорбция ионов металлов при помощи регенерантов не достигается, далее полисилоксан растворяли в 40 см³ 1 моль/дм³ растворе гидроксида натрия. Концентрации ионов тяжелых металлов в полученном растворе определяли методом ААС с пламенной атомизацией.

Предварительный качественный анализ водопроводной воды показал наличие в растворе следующих металлов: меди, цинка, марганца, магния, стронция и кальция. Поскольку известно, что для ионов магния (II), стронция (II) и кальция (II) образование прочных комплексов с N,N-лигандами не характерно [22], данные ионы были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Результаты количественного анализа исследуемой пробы водопроводной воды и концентрата представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты атомно-абсорбционного определения содержания тяжелых металлов в пробе водопроводной воды

Металл	Найдено в исходной пробе, мг/дм ³	Найдено в концентрате, мг/дм ³	Характеристическая концентрация*, мг/дм ³
Cu	0.035±0.023	0.427	0.031
Ni	-	-	0.054
Co	-	-	0.054
Cd	-	-	0.055
Pb	-	-	0.203
Zn	0.057±0.024	1.075	0.034
Mn	0.046±0.010	-	0.031

*характеристическая концентрация – это концентрация, ниже которой погрешность определения прибора больше 10%

Как видно из их таблицы 4 концентрации меди и цинка в исходной пробе водопроводной воды близки к их характеристическим концентрациям для спектрометра Solaar M6. Т.е. в таких концентрациях достоверно содержание данных металлов с помощью метода ААС с пламенной атомизацией определить невозможно, поскольку нижняя граница измерений должна по крайней мере на порядок превышать значение характеристической концентрации. Полученные результаты исследования указывают на то, что после концентрирования меди и цинка при помощи пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана удастся достичь концентраций металлов, позволяющих определять данные элементы с достаточной степенью точности. Учитывая коэффициенты извлечения, определенные из эксперимента по изучению селективности, можно рассчитать содержания цинка и меди в исходной пробе воды, которые составили соответственно 0.064 и 0.032 мг/дм³. Как видно данные значения попадают в диапазон концентраций металлов, определенных методом ААС, однако достоверность полученных результатов после концентрирования возрастает. Также стоит отметить, что ионы марганца практически не сорбируются исследуемым полисилоксаном, что дополнительно упрощает анализ концентрата.

Т.о. показана перспективность использования пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана для анализа реальных объектов на содержание тяжелых металлов.

2.4 Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном. Электрохимическая аттестация созданных сенсоров, включающая апробацию на модельных растворах и реальных объектах

В настоящее время большая часть опубликованных работ по ионометрии посвящена электрохимической аттестации электродов, мембраны которых представляют собой либо ПВХ-пленки с диспергированным внутри ионофором [23], либо моно- и поликристаллы [24]. Также существуют стеклянные мембранные электроды, однако область их применения ограничена определением ионов водорода, аммония и щелочных металлов. При явных достоинствах электродов первого типа (легкость изготовления, простота варьирования качественного и количественного состава мембран), они характеризуются относительно малым временем жизни вследствие выхода электродно-активного вещества из мембраны в раствор [25], ограниченным применением в водно-органических и неводных средах, низкой устойчивостью мембран к физическому воздействию [26]. Электроды с мембранами из моно- и поликристаллов, как правило, заметно превосходят электроды с пленочной мембраной по таким характеристикам как селективность, предел обнаружения и ширина области линейности основной электродной функции. Основным недостатком данных сенсоров является значительное влияние на работу электродов со стороны ионов, способных образовывать комплексные или малорастворимые соединения с катионом или анионом, входящим в состав мембраны [27]. Перечисленные типы

электродов подвержены «отравлению», т.е. существенному ухудшению электрохимических характеристик сенсоров в результате загрязнения мембраны. Т.о. поиск новых ионоселективных электродов остается актуальной проблемой.

В последние годы в литературе появляется все больше сведений об успешном использовании в ионометрии угольно-пастовых электродов (УПЭ) [28]. Главными особенностями подобных сенсоров являются постоянно возобновляемая поверхность и низкое омическое сопротивление мембран. Обладая достоинствами электродов первого и второго типа, УПЭ лишены их недостатков, являясь перспективными объектами исследования. В литературе отмечается [29], что даже немодифицированные УПЭ обладают откликом на ионы меди (II), однако, введение модификаторов в состав пасты заметно улучшает электрохимические характеристики электродов [30,31,32]. Так как предыдущие исследования показали, что пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан проявляет селективность при извлечении ионов меди (II) из растворов в присутствии ряда ионов тяжелых металлов, то он также может выступать подходящим модификатором угольной пасты для создания медьселективных УПЭ.

В цели данного пункта НИР входили: конструирование УПЭ и их электрохимическая аттестация, включающая определение рабочего диапазона pH, области линейности и крутизны электродной функции, времени отклика, предела обнаружения, коэффициентов потенциометрической селективности и апробацию на модельных растворах и реальных объектах.

2.4.1 Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном

Угольную пасту готовили, смешивая модификатор (пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан), графитовый порошок спектральной чистоты, а также связующее пасту низкомолекулярное органическое вещество (дибутилфталат – ДБФ либо парафиновое масло – ПМ) в соотношениях, приведенных в таблице 5.

Затем полученную смесь помещали в пластмассовый инертный корпус, который представляет собой длинную узкую трубку ($d=6.0$ мм) с поршнем и медным токоотводом. Избыток связующей органической жидкости из пасты удаляли путем продавливания через фильтровальную бумагу. После чего полученные электроды вымачивали в течение суток в растворе, содержащем $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KNO₃ и $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cu(NO₃)₂. Перед каждой серией измерений обновляли поверхность электродов путем выдавливания и срезания небольшого количества пасты. Затем тщательно зашлифовывали торец сенсоров фильтровальной бумагой и отмывали дистиллированной водой до постоянного потенциала. Конструкция изготовленных УПЭ представлена на рисунке 6.

Таблица 5 – Состав угольной пасты сконструированных электродов

УПЭ	Связующее вещество	Св. вещество, масс. %	Модификатор, масс. %	Углерод, масс. %
1	Дибутилфталат (ДБФ)	30.0	0.0	70.0
2			5.0	65.0
3			10.0	60.0
4			20.0	50.0
5			30.0	40.0
6	Парафиновое масло (ПМ)	30.0	0.0	70.0
7			5.0	65.0
8			10.0	60.0
9			15.0	55.0
10			20.0	50.0

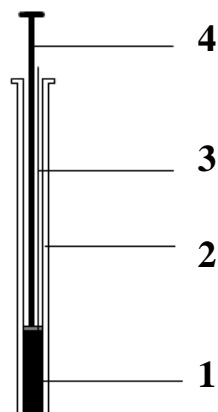


Рисунок 6 – Конструкция угольно-пастового электрода: 1 – графитовая паста, 2 – пластмассовая трубка, 3 – медный токоотвод, 4 – поршень

2.4.2 Определение рабочего диапазона pH УПЭ

Одной из важных характеристик для ионоселективных электродов является диапазон pH, в котором аналитический сигнал сенсора не зависит от кислотности исследуемого раствора. Поэтому было изучено влияние pH на потенциал сконструированных УПЭ по следующей методике: в химический стакан вместимостью 100 см³ поместили 50 см³ раствора, содержащего 10⁻³ моль/дм³ нитрата меди (II) и 0.1 моль/дм³ хлороводородной кислоты. Помещали две пары электродов в исследуемый раствор: 1) стеклянный электрод ЭСЛ-43-07 и хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, присоединенные к иономеру И-130.2М; 2) индикаторные УПЭ №1-10 и хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, присоединенные к милливольтметру В7-21А. Схема измерительной ячейки выглядела следующим образом:



pH раствора увеличивали при помощи 0.1 моль/дм³ гидроксида натрия до 10, записывая показания приборов после добавления каждой аликвоты. Затем строили зависимости в координатах $E=f(\text{pH})$. Полученные данные представлены на рисунках 7 и 8.

Для УПЭ, в которых в качестве связующего пасту низкомолекулярного органического вещества выступал ДБФ, кривые содержат несколько участков и их вид зависит от состава паст (рисунок 7). Так, для электродов, содержащих 0.0 и 5.0 % модификатора (УПЭ 1 и 2), наблюдается заметное уменьшение ЭДС в области до pH~4 (электрод 1) и pH~3 (электрод 2), что, по-видимому, связано с мешающим действием со стороны ионов водорода. С увеличением содержания модификатора до 10.0 % и далее отклонения в сильноокислой области pH нивелируются. Для всех УПЭ на основе ДБФ в области pH>6.2 присутствует излом и последующее резкое уменьшение значение ЭДС ячейки, что связано с началом гидролиза ионов меди (II) и появлением в растворе частиц $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, CuOH^+ [33].

Несколько иная картина наблюдается в случае УПЭ 6-10 на основе парафинового масла (рисунок 8), для которых зависимость формы кривой $E=f(\text{pH})$ от состава пасты отсутствует. Для данных электродов можно выделить три участка на кривых: заметное увеличение ЭДС до pH~4.5 (мешающее действие со стороны протонов), плато в области pH=4.5-6.2 и резкое уменьшение потенциала при pH>6.2 (гидролиз ионов меди (II)).

Т.о., диапазон pH, в котором исследуемые УПЭ сохраняют значение ЭДС постоянным, зависит от природы связующего пасту соединения и в случае ДБФ – от содержания модификатора в пасте.

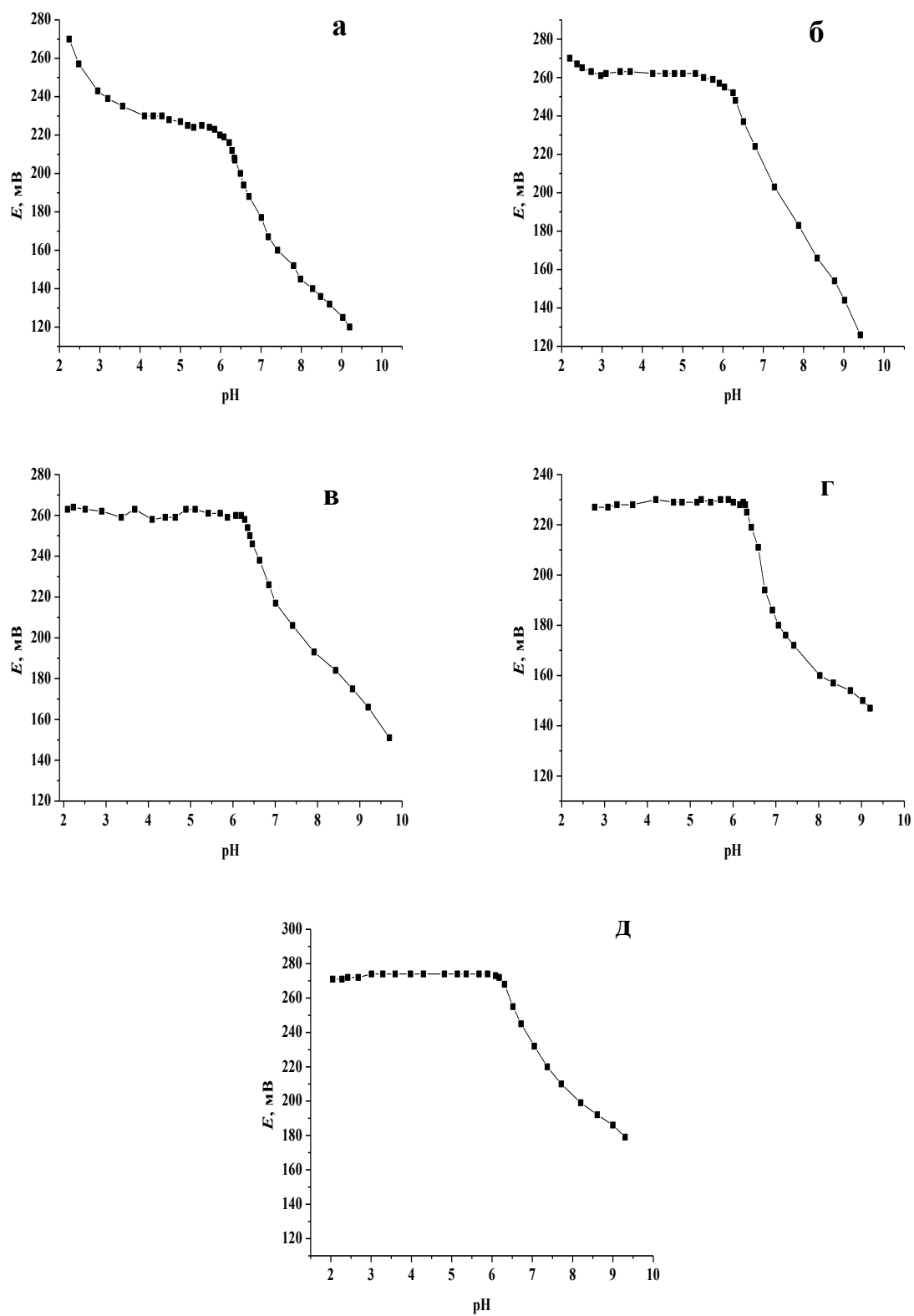


Рисунок 7 – Зависимости ЭДС ячейки с индикаторными УПЭ (ДБФ) от pH: а) 1; б) 2; в) 3; г) 4; д) 5. $T=293\pm 2$ К

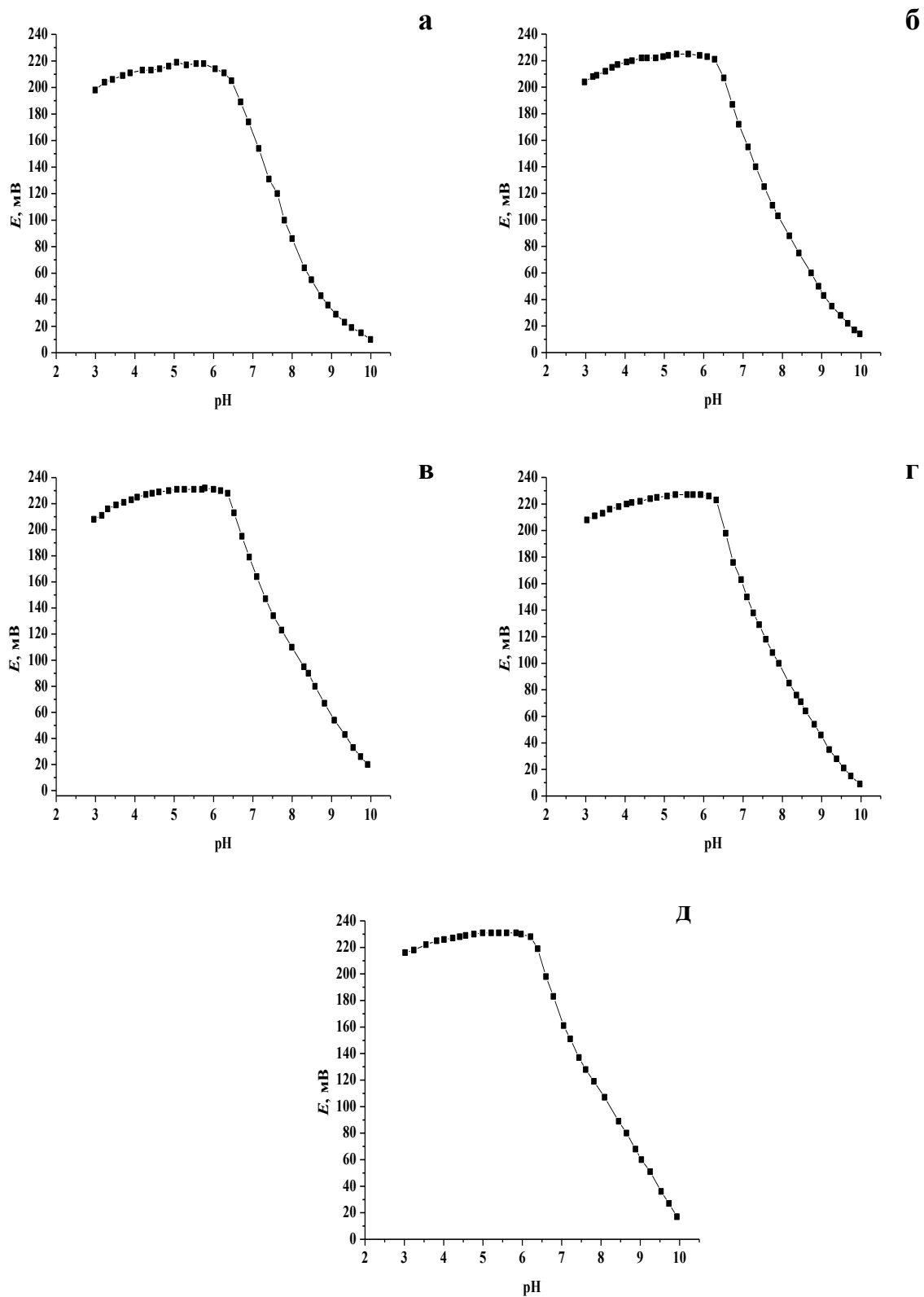


Рисунок 8 – Зависимости ЭДС ячейки с индикаторными УПЭ (Пар. М) от pH: а) 6; б) 7; в) 8; г) 9; д) 10. $T=293\pm 2$ К

Для более детального изучения зависимостей ЭДС от pH исследуемых УПЭ в водной среде проводили измерения в растворах с различными концентрациями определяемого иона. На рисунке 9 представлены зависимости $E=f(\text{pH})$ для электрода № 8.

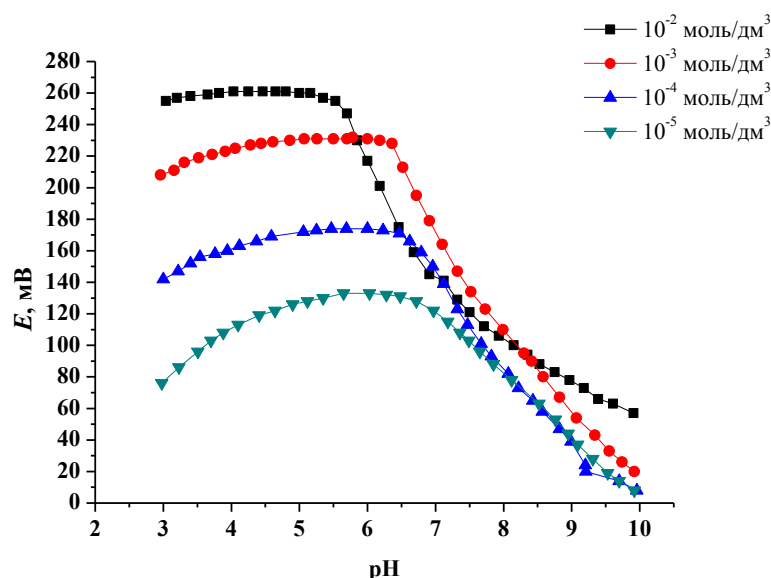


Рисунок 9 – Зависимости ЭДС ячейки с индикаторным УПЭ 8 от pH при различных концентрациях ионов меди (II) в растворе. $T=293\pm 2$ К

Из полученных данных видно, что концентрация потенциопределяющего иона в растворе определяет форму зависимости $E=f(\text{pH})$, что обусловлено двумя факторами. С одной стороны, с уменьшением концентрации иона меди (II) увеличиваются отклонения от прямолинейной зависимости в сильнокислой области, что связано с возрастанием мешающего действия на ЭДС электрода со стороны ионов водорода. При этом точка перегиба на данном участке смещается в более щелочную область (pH~3.4 для 10^{-2} моль/дм³, pH~4.3 для 10^{-3} моль/дм³, pH~4.6 для 10^{-4} моль/дм³ и pH~5.4 для 10^{-5} моль/дм³). С другой стороны, с уменьшением концентрации ионов меди (II) происходит плавное смещение точки, соответствующей началу гидролиза меди, также в более щелочную область (pH~5.4 для 10^{-2} моль/дм³, pH~6.0 для 10^{-3} моль/дм³, pH~6.1 для 10^{-4} моль/дм³ и pH~6.3 для 10^{-5} моль/дм³). Данный факт согласуется с теоретическими расчетами точки начала осаждения меди (II) при различных концентрациях данного иона в растворе.

Т.о., с уменьшением концентрации ионов меди (II) в растворе происходит уменьшение и смещение в более щелочную область рабочего диапазона pH УПЭ 8, что обуславливает необходимость использования буферного раствора для дальнейшей электрохимической аттестации электрода. В качестве буферного раствора был выбран аммиачно-ацетатный раствор с pH=6.5 как оптимальный для изучения ионов меди (II) пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном (см. п. 2.2.3).

2.4.3 Определение предела обнаружения, области линейности и крутизны электродной функции УПЭ

Область линейности электродной функции – это область, в которой потенциал электрода прямолинейно зависит от обратного логарифма концентрации определяемого иона.

Калибровку исследуемых электродов проводили в растворах нитрата меди (II) в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH=6.5. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Измерения проводили на иономере И-130.2М, работающем в режиме вольтметра. Полученные зависимости строили в координатах $E=f(\lg C)$ и обрабатывали их согласно методике, рекомендованной ИУРАС. [34]. Результаты исследования основной электродной функции представлены на рисунках 10 и 11.

Из полученных градуировочных зависимостей были определены области линейности, значения крутизны электродных функций, а также пределы обнаружения. Крутизну электродной функции определяли как тангенс угла наклона прямой. Под пределом обнаружения понимается концентрация, при которой электродная функция перестает зависеть от обратного логарифма концентрации определяемого иона. Предел обнаружения определяли экстраполяцией точки пересечения двух прямолинейных участков зависимости $E=f(-\lg C_{\text{Cu(II)}})$ на ось абсцисс [35, 34]. Значения перечисленных выше величин приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ ($n=3$, $p=0.951$)

УПЭ	Связ. вещество	Содержание модификатора, масс. %	Область линейности, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рCu	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	ДБФ	0.0	10^{-5} - 10^{-2}	39.6 ± 0.3	5.1×10^{-6}
2		5.0	10^{-5} - 10^{-2}	41.1 ± 1.2	2.3×10^{-6}
3		10.0	10^{-6} - 10^{-2}	45.2 ± 0.7	2.7×10^{-7}
4		20.0	10^{-5} - 10^{-2}	48.9 ± 1.0	3.8×10^{-6}
5		30.0	10^{-5} - 10^{-2}	53.2 ± 1.3	9.3×10^{-6}
6	ПМ	0.0	10^{-5} - 10^{-2}	44.0 ± 1.4	3.2×10^{-6}
7		5.0	10^{-6} - 10^{-3}	45.5 ± 0.8	1.1×10^{-7}
8		10.0	10^{-6} - 10^{-2}	45.9 ± 0.9	1.0×10^{-7}
9		15.0	10^{-6} - 10^{-2}	47.1 ± 0.5	6.0×10^{-7}
10		20.0	10^{-6} - 10^{-3}	48.9 ± 1.3	7.2×10^{-7}

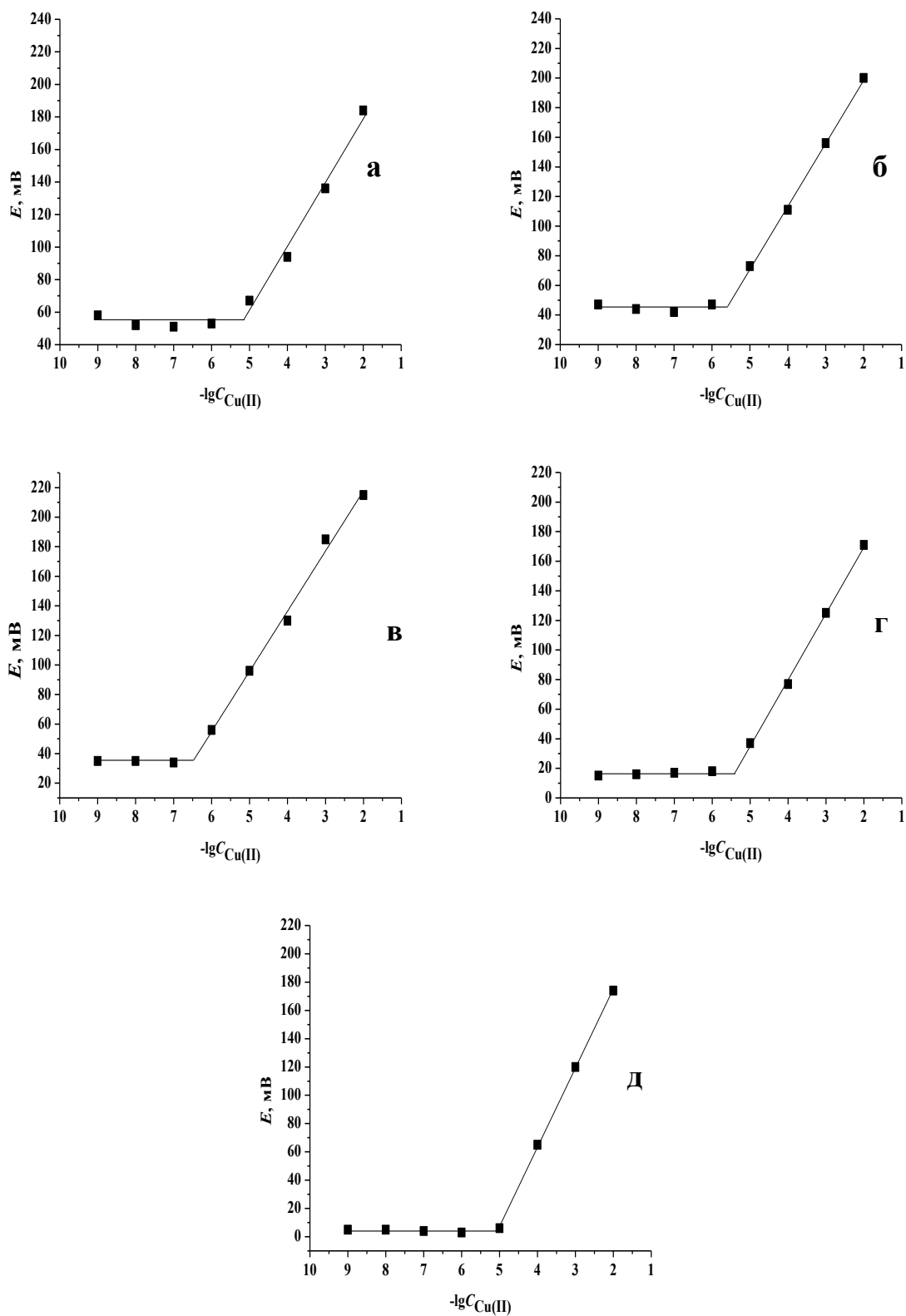


Рисунок 10 – Зависимости ЭДС измерительных ячеек от $-\lg C_{\text{Cu(II)}}$.

Индикаторные электроды с 30% ДБФ: а) 1; б) 2; в) 3; г) 4; д) 5. Аммиачно-ацетатный буферный раствор $\text{pH}=6.5$. $T=293\pm 2$ К

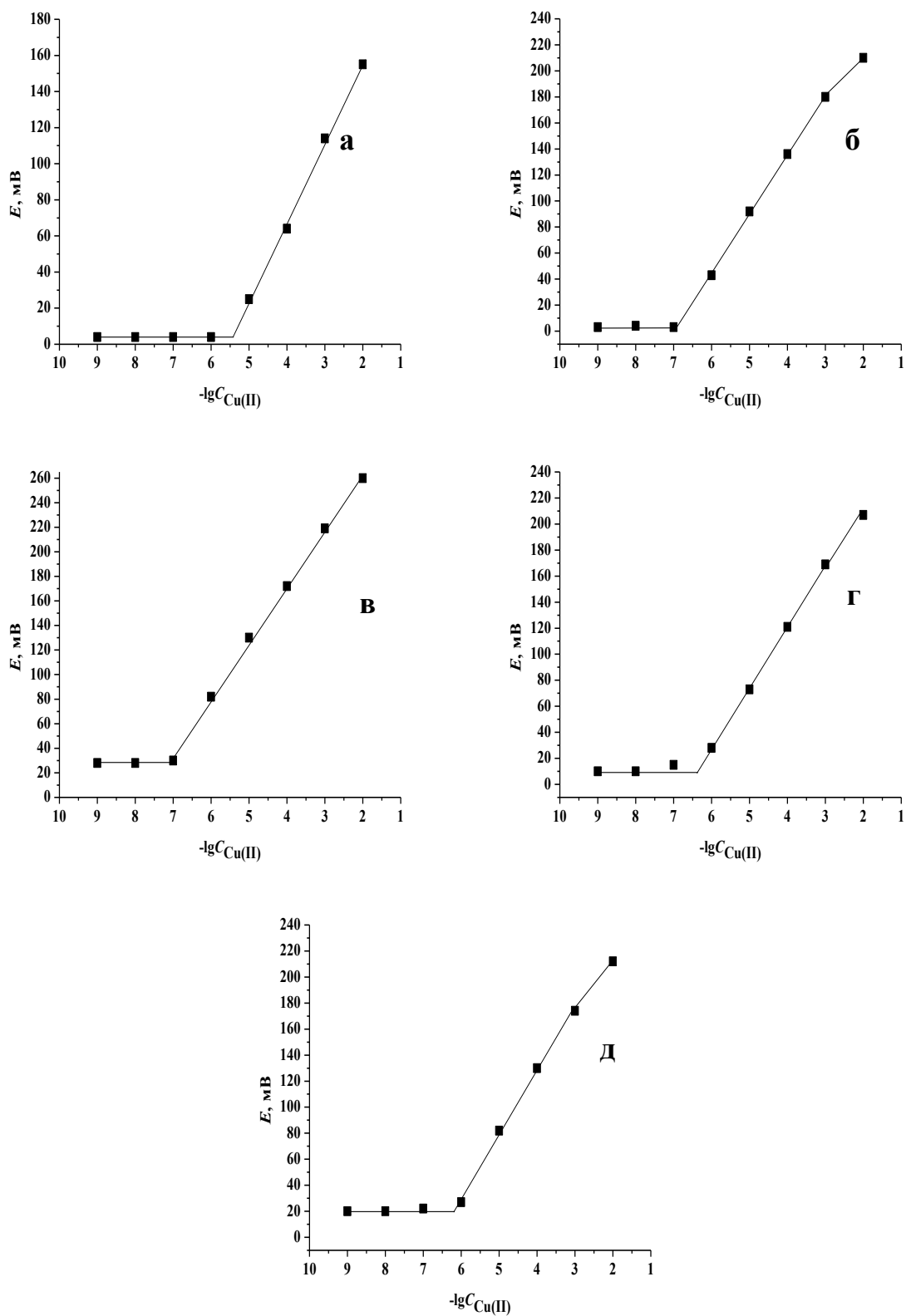


Рисунок 11 – Зависимости ЭДС измерительных ячеек от $-\lg C_{\text{Cu(II)}}$.

Индикаторные электроды с 30% Пар. М.: а) 6; б) 7; в) 8; г) 9; д) 10. Аммиачно-ацетатный буферный раствор $\text{pH}=6.5$. $T=293\pm 2$ К

Из представленных данных видно, что даже немодифицированные УПЭ обладают откликом на ионы меди (II) (что находится в соответствии с литературными данными). Однако, введение модификатора в состав пасты заметно расширяет область линейности электродной функции за счет понижения предела обнаружения. При этом электроды на основе ДБФ в целом по своим характеристикам уступают электродам на основе парафинового масла. Все исследуемые электроды обладают сверхнернстовской крутизной электродной функции. Вероятно, данный факт обусловлен тем, что возникает смешанный потенциал на границе раздела фаз угольная паста-раствор, природу которого можно объяснить сложным составом пасты, а также тем, что в аммиачно-ацетатном буферном растворе медь присутствует в различных формах [33]. При увеличении содержания модификатора в исследуемых электродах наблюдалось увеличение крутизны электродной функции. Наилучшими характеристиками среди исследуемых УПЭ обладает электрод № 8, содержащий 10.0 % пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана. При этом данный электрод превосходит промышленно выпускаемые медьселективные электроды (например, ЭЛИС-131Cu фирмы «Измерительная техника ИТ», Россия) по таким параметрам как предел обнаружения и крутизна электродной функции, что позволяет определять ионы меди (II) в растворе с более низкой концентрацией данного металла и с меньшей погрешностью.

2.4.4 Определение времени отклика УПЭ

Наряду с линейной электродной функцией и селективностью важным фактором, определяющим применение ионоселективных электродов, особенно в практическом анализе, является время отклика электрода на изменение концентрации определяемого иона.

Динамическое время отклика УПЭ [36] 1 и 6-10 определяли как промежуток времени с момента добавления аликвоты нитрата меди(II), увеличивающей концентрацию ионов меди (II) в растворе примерно в 10 раз, до установления стабильного потенциала измерительной ячейки (± 2 мВ) при активном перемешивании раствора. Концентрацию ионов меди (II) в растворе последовательно увеличивали в интервале $1.0 \cdot 10^{-6}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Определение времени отклика сконструированных УПЭ проводили по следующей методике: в химический стакан вместимостью 100 см³ содержащий 50.0 см³ раствора $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ помещали исследуемый сенсор, измеряя ЭДС после установления ее постоянного значения. Затем в раствор вводили добавку раствора нитрата меди (II), повышая концентрацию $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, и вновь проводили измерение ЭДС ячейки с интервалом в 2 с. до установления постоянного значения. Затем последовательно увеличивали концентрацию $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в растворе до $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, после чего строили зависимости в координатах $E=f(t)$ и обрабатывали их согласно рекомендациям IUPAC [34]. Полученные данные приведены в таблице 7 и на рисунке 12.

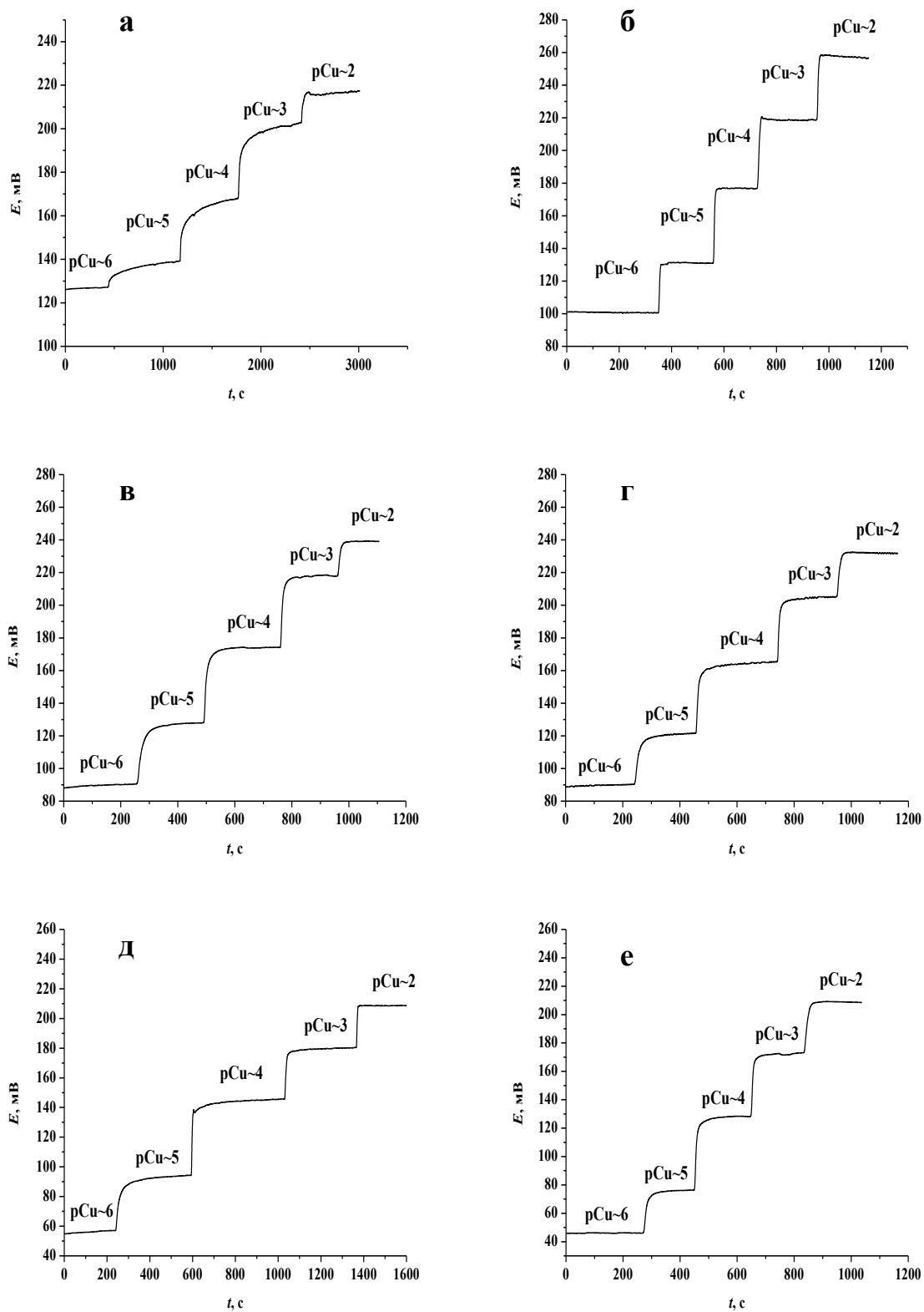


Рисунок 12 – Зависимости ЭДС измерительной ячейки от времени. Индикаторные электроды: а) 1; б) 6; в) 7; г) 8; д) 9; е) 10. Аммиачно-ацетатный буферный раствор $pH=6.5$. $T=293\pm 2$ К

Таблица 7 – Результаты определения времени отклика сконструированных УПЭ

УПЭ	ΔC , моль/дм ³	t , с	УПЭ	ΔC , моль/дм ³	t , с
1	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	440	8	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	66
	$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	384		$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	62
	$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	368		$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	45
	$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$	104		$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$	23
6	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	18	9	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	88
	$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	15		$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	74
	$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	14		$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	35
	$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$	12		$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$	25
7	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	56	10	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	126
	$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	52		$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	88
	$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	34		$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	37
	$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$	19		$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$	28

Из полученных зависимостей видно, что время отклика УПЭ зависит от концентрации потенциалопределяющего иона в растворе: с увеличением концентрации ионов меди (II) в растворе время отклика уменьшается. С другой стороны наблюдается зависимость времени отклика электрода от содержания модификатора в пасте. Так, например, при изменении концентрации с 10^{-6} до 10^{-5} моль/дм³ для электрода 6 ($\omega_{\text{сорб}}=0.0\%$) время отклика составляет 18 с, электрода 7 ($\omega_{\text{сорб}}=5.0\%$) – 56 с, электрода 8 ($\omega_{\text{сорб}}=10.0\%$) – 66 с, электрода 9 ($\omega_{\text{сорб}}=15.0\%$) – 88 с и электрода 10 ($\omega_{\text{сорб}}=20.0\%$) – 126 с. Т.о., с увеличением соотношения модификатор/графит в пасте УПЭ время отклика заметно увеличивается, на основании чего можно заключить, что при высоких содержаниях модификатора лимитирующей стадией возникновения потенциала в мембране сенсора является взаимодействие Cu(II)-сорбент (ионный обмен). При этом времена отклика электродов, содержащих значительные количества модификатора, укладываются в допустимые 5 мин. [37].

Для электрода 1 (немодифицированный УПЭ), в котором в качестве связующей органической основы выступал ДБФ, также была исследована зависимость ЭДС ячейки от времени (рисунок 12 а). Время отклика данного сенсора оказалось в несколько раз больше по сравнению с немодифицированным УПЭ на основе парафинового масла (электрод 6). Основываясь на полученных данных для УПЭ 6-10, можно сделать предположение, что для электродов 2-5 также будет наблюдаться последовательное увеличения времени отклика по сравнению с электродом 1.

Т.о., достаточно низкое время отклика УПЭ 6-10, содержащих 30.0 масс. % парафинового масла, позволяет сделать заключение о возможности использования сконструированных сенсоров для проведения экспрессного определения содержания ионов меди (II) в растворе.

2.4.5 Определение коэффициентов потенциометрической селективности УПЭ

Селективность является важнейшей характеристикой ионоселективных электродов. Количественной характеристикой селективности мембранного электрода является коэффициент селективности (K_{ij}), показывающий, насколько электрод селективен по отношению к основным потенциалопределяющим ионам в присутствии посторонних ионов. При $K_{ij} < 1$ электрод более селективен к иону i .

В пп. 2.4.2-2.4.4 показано, что наилучшими характеристиками среди изучаемых УПЭ обладает электрод на основе парафинового масла, содержащий 10.0 % модификатора (УПЭ 8). Именно для данного электрода была оценена селективность.

Коэффициенты потенциометрической селективности определяли согласно модифицированному методу отдельных растворов, учитывающему наклон градуировочных зависимостей потенциалопределяющего и мешающего ионов [38]. Для этого измеряли ЭДС ячейек, отдельно содержащих мешающие ионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) и определяемый ион (Cu^{2+}) в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в аммиачно-ацетатном буферном растворе с $\text{pH}=6.5$. Полученные зависимости представлены на рисунке 13.

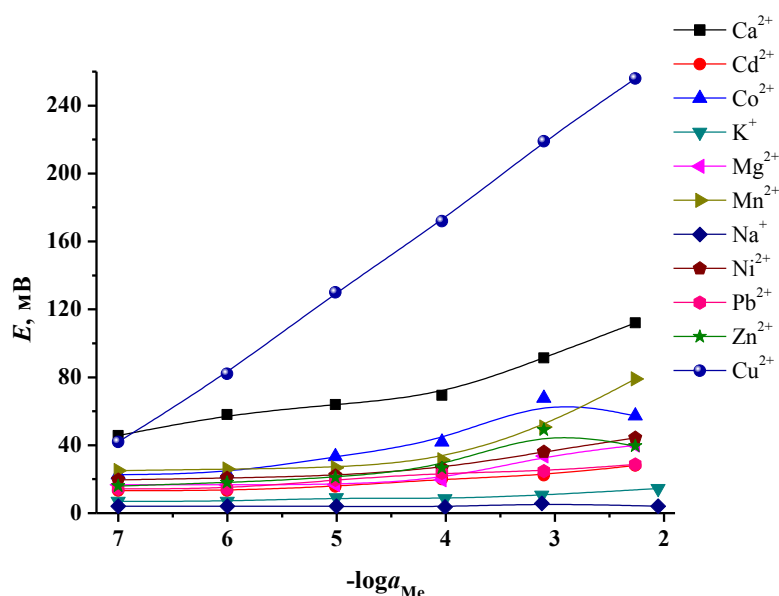


Рисунок 13 – Зависимости $E=f(-\log a_{\text{Me}})$ мешающих и потенциалопределяющего ионов.

Индикаторный электрод УПЭ 8. Аммиачно-ацетатный буферный раствор $\text{pH}=6.5$. $T=293 \pm 2$ К

Из полученных зависимостей определяли ЭДС ячейки в растворах определяемого иона меди(II) E_1 , и мешающих ионов E_2 с одинаковой активностью при $-\lg(a_{\text{Me}})=2, 3, 4$. По формуле (6) рассчитывали коэффициенты селективности метода отдельных растворов:

$$\lg K_{ij} = \frac{E_2 - E_1}{S_1} + (1 - S_2 / S_1) \lg(a_i), \quad (6)$$

где S_1 – крутизна основной электродной функции, мВ/рС; S_2 – крутизна электродной функции мешающего иона, мВ/рС; a_i – активность определяемого иона, при которой рассчитывается коэффициент селективности, моль/дм³; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, 8.312 Дж/(моль·К); F – постоянная Фарадея, 96486.7 Кл; z – заряд потенциопределяющего иона. Рассчитанные коэффициенты селективности представлены в таблице 8.

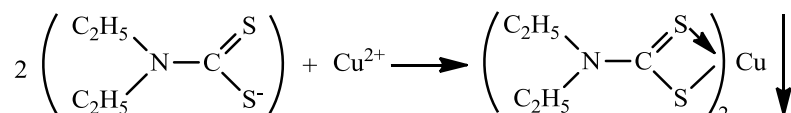
Таблица 8 – Значения $-\lg K_{ij}$ потенциометрической селективности УПЭ 8

$-\lg(a_{\text{Me}})$	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
2	7.70	7.18	4.12	6.21	5.72	5.70	6.25	4.72	6.87	6.83
3	7.68	7.43	4.27	6.38	5.42	5.18	6.36	4.96	7.13	7.10
4	7.61	7.32	4.16	6.31	5.58	5.09	6.33	5.00	7.00	6.97

Как видно из представленных данных УПЭ 8 обладает высокой селективностью по отношению к ионам меди (II). Наибольшее мешающее действие на отклик электрода оказывают ионы кальция (II), однако и в этом случае возможно определение меди в присутствии 10000-кратных мольных избытков кальция. В случае других ионов избытки могут составлять от 100000 до 10000000.

2.4.6 Апробация УПЭ на модельных растворах

Угольно-пастовый электрод № 8 на основе парафинового масла, содержащий 10.0 % пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, был апробирован в качестве индикаторного при титриметрическом определении меди (II) в модельных растворах с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. В качестве титранта выступали растворы диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК) различной концентрации. Известно, что комплекс ДДТК с медью является малорастворимым в воде, т.е. реализуется осадительный тип титрования. Реакция взаимодействия ДДТК с ионами меди приведена ниже:



Использовалась следующая методика эксперимента: аликвотные порции 1) 5.0 см³, 2) 2.5 см³ с концентрациями 0.0100 моль/дм³, 0.0010 моль/дм³, 0.0001 моль/дм³, раствора нитрата меди (II), 20 см³ аммиачно-ацетатного буферного раствора внесли в химический стакан, затем разбавили дистиллированной водой до 40 см³, после чего титровали рабочим раствором ДДТК с концентрациями 0.0100 моль/дм³, 0.0010 моль/дм³ и 0.0001 моль/дм³ соответственно, записывая показания иономера И-130.2М в режиме вольтметра при добавлении каждой новой порции титранта. По результатам полученных данных строили кривые титрования в координатах E , мВ – $V_{\text{титранта}}$, см³ и $\Delta E/\Delta V$, мВ/дм³ – $V_{\text{титранта}}$, см³, определяя значение объема добавленного титранта в к.т.т. по дифференциальным кривым. Результаты представлены на рисунке 14 и в таблице 9.

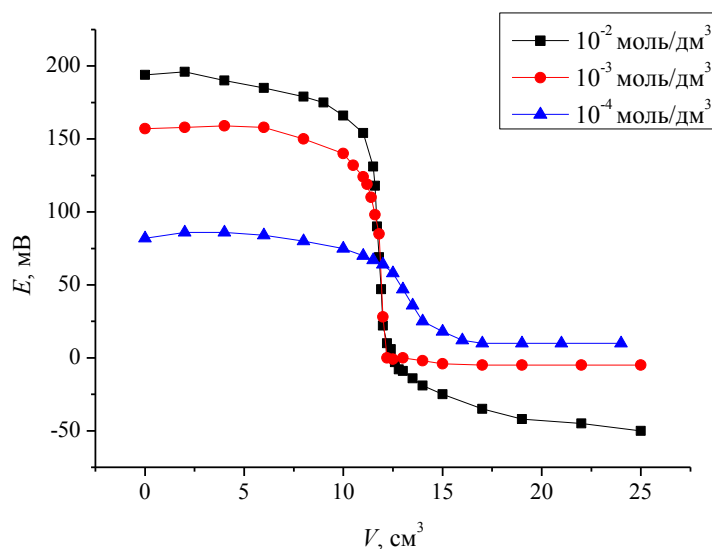


Рисунок 14 – Кривые титрования растворов меди (II) $V=5.0$ см³ раствором ДДТК в аммиачно-ацетатном буферном растворе pH=6.5. Индикаторный электрод 8

Таблица 9 – Результаты титриметрического определения меди с индикаторным электродом 8 по реакции с ДДТК ($n=3$, $p=0.95$)

Введено Cu(II) $\times 10^6$, моль	Найдено Cu(II) $\times 10^6$, моль	S_r	ε , %
120.2	118.3 \pm 3.8	3.7	1.6
12.0	11.9 \pm 0.6	0.3	1.5
1.2	1.2 \pm 0.1	0.1	1.5
60.1	60.1 \pm 0.6	0.2	0.1
6.0	6.0 \pm 0.6	0.2	0.1
0.6	0.7 \pm 0.2	0.1	12.8

Достаточно большие скачки на кривых, а также малая относительная погрешность определения ε вплоть до содержания 0.6 мкмоль меди (II) (что в пересчете на концентрацию составляет 10^{-5} - 10^{-4} моль/дм³ или уровень ПДК для меди в питьевой воде) в растворе позволяет сделать вывод о принципиальной возможности применения сконструированных электродов в качестве индикаторных в аналитической практике при титриметрическом анализе с использованием в качестве титранта раствора ДДТК. Определение меди на уровне ниже ПДК также возможно, однако уже при помощи не титриметрического анализа, а прямой ионометрии (см. п. 2.4.7).

2.4.7 Апробация УПЭ на реальном объекте

В качестве реального объекта для апробации изготовленного электрода выступала проба речной воды (р. Исеть). Определение меди проводили методом добавок. Метод добавок – метод определения концентрации вещества по разнице потенциалов ионоселективного электрода, измеряемых до и после изменения концентрации анализируемого раствора за счет введения добавок. Преимущества метода добавок связаны с возможностью выполнения анализа в многокомпонентных растворах, содержащих значительные количества индифферентных электролитов или комплексообразователей.

Использовалась следующая методика: в мерную колбу вместимостью 50.0 см³ помещали 25.0 см³ пробы речной воды, 1.0 см³ 1 моль/дм³ нитрата калия и доводили до риска аммиачно-ацетатным буферным раствором с pH=6.5, затем тщательно перемешивали. Содержимое колбы переносили в химический стакан на 100 см³, опускали индикаторный электрод (УПЭ 8) и электрод сравнения (хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3), измеряли ЭДС ячейки. Затем вводили в раствор добавку – 0.2 см³ стандартного раствора меди с концентрацией 1 мг/дм³. Фиксировали изменение ЭДС. Затем делали еще 4 добавки. По формуле (7) [39] рассчитывали содержание меди в исходной пробе:

$$C_0 = 2 \cdot \frac{C \sum_{i=1}^k V_i}{V_0 \left(\sum_{i=1}^k 10^{(E_i - E_0)} - k \right)}, \quad (7)$$

где C_0 и C – концентрации определяемого раствора и добавки, мг/дм³; V_i – объем каждой добавки, см³; E_0 и E_i – значения ЭДС ячейки до и после каждой добавки, мВ; k – количество добавок. Измерения проводили в 5 параллелях. Результаты сравнивали с данными анализа пробы речной воды, проведенного методом ААС. Данные представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты определения меди методом ААС и прямой ионометрии с индикаторным электродом 3 в пробе речной воды ($n=5$, $p=0.95$)

Метод	$C(\text{Cu})$, мг/дм ³
ААС	0.035 ± 0.020
Ионометрия	0.036 ± 0.002

Результаты определения меди (II) двумя различными методами хорошо сходятся между собой. При этом стоит отметить, что при определении содержания меди в пробе речной воды методом прямой ионометрии, происходило разбавление пробы в 2 раза (методом ААС медь определялась в пробе без описанной выше пробоподготовки). Т.о. концентрация была ниже характеристической для спектрометра Solaar М6. При этом малое значение стандартного отклонения S_r позволяет сделать вывод о корректности результатов.

Т.о. показана возможность успешного применения созданного угольно-пастового электрода, модифицированного пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном, для определения меди (II) в реальном объекте.

3 ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

При выполнении поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы, по направлению «Органическая и элементоорганическая химия. Аналитическая химия органических соединений», мероприятию 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами», конкурсу № НК-262П, проекту «Синтез новых гибридных сорбентов, содержащих алкиламинопиридиновые фрагменты, с целью их применения в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод» (этапы 1 и 2) были получены следующие результаты:

1 этап

1. Проведен анализ литературных источников по заявленной проблеме за период с 1998 по 2008 гг, написан аналитический обзор, позволивший определить направление поисковых научно-исследовательских работ.

2. Проведены прогнозные теоретические и экспериментальные исследования по выбору оптимальных методов синтеза новых гибридных кремнийорганических хелатных сорбентов с аминоксилпиридильными функциональными группами. Впервые синтезирован новый гибридный органо-неорганический сорбент – пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан. Состав полисилоксана установлен методами ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Структура вещества исследована по методу БЭТ с адсорбцией-десорбцией жидкого азота. Показано, что состав и структура вещества являются оптимальными для его применения в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод.

3. Изучены условия сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном. Установлено, что аммиачно-ацетатный буферный раствор является оптимальным для извлечения ионов тяжелых металлов. Для ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), свинца (II) и кадмия (II) определены оптимальные для сорбции значения pH среды. Изучено влияние концентрации иона-комплексобразователя на сорбционную способность пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, построены изотермы сорбции. Полученные зависимости обработаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. Показано, что для описания изотерм сорбции ионов переходных металлов полисилоксаном наилучшим образом подходит модель Редлиха-Петерсона. Установлены значения сорбционной емкости по ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II), которые составили 2.089 ммоль/г, 1.735 ммоль/г, 1.511 ммоль/г и 1.040 ммоль/г соответственно. Показано, что по данному параметру

пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан превосходит сорбент со сходными функциональными группами, но синтезированный методом модифицирования поверхности кремнезема.

2 этап

1. Проведено исследование термической устойчивости сорбционного материала. Показано, что пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан является термически устойчивым веществом вплоть до температуры 150°C. Это позволяет увеличить эффективность полисилоксана при извлечении тяжелых металлов из водных сред за счет проведения сорбционного эксперимента при достаточно высоких температурах.

2. Изучены протолитические, комплексообразующие, селективные и регенерационные свойства синтезированного сорбента. Определена константа диссоциации функциональных групп пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана. Установлено, что данная характеристика отличается от константы диссоциации мономерного аналога. При помощи модели химической связи установлены константы комплексообразования между функциональными группами пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана и ионами тяжелых металлов. Показано, что наиболее устойчивы комплексы с ионами меди (II). При изучении селективных свойств сорбента также показано, что исследуемый сорбент проявляет селективность при извлечении ионов меди (II) из раствора в присутствии эквимольных количеств ионов кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II). Отмечено, что наилучшим десорбирующим агентом для пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана является 1 моль/дм³ азотная кислота.

3. Пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан испытан в процессе разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных растворов и реальных объектов. Показано, что применение сорбента для анализа реального объекта позволяет определять содержания тяжелых металлов за пределами определения метода ААС с пламенной атомизацией с высокой достоверностью.

4. Пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан использован в качестве модификатора при создании угольно-пастовых электродов. Проведена электрохимическая аттестация созданных сенсоров: определены рабочий диапазон pH, область линейности и крутизна электродной функции, время отклика, предел обнаружения, коэффициенты потенциометрической селективности. Установлено, что электроды обладают селективным откликом на ионы меди. Отмечено, что электрод, содержащий 10.0% модификатора обладает наилучшими характеристиками среди исследуемых. Также электрод превосходит по таким параметрам как предел обнаружения и крутизна электродной функции промышленно выпускаемые медьселективные электроды (например, ЭЛИС-131Cu фирмы «Измерительная техника ИТ», Россия), что позволяет определять ионы меди (II) в растворе с более низкой концентрацией

данного металла и с меньшей погрешностью. Кроме того, созданный угольно-пастовый электрод был апробирован для определения ионов меди в модельных растворах при помощи метода потенциометрического титрования и в реальном объекте (речной воде) при помощи метода прямой ионометрии. Экспрессность определения, низкая погрешность определения, а также возможность проведения анализа при концентрациях ионов ниже ПДК как минимум в 100 раз позволяют рекомендовать угольно-пастовый электрод, модифицированный пиридилэтилированный аминопропилполисилоксаном, для внедрения в аналитическую практику.

3.1 Модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей

В работе использован следующий алгоритм для создания эффективного сорбента для определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод:

1. Синтез сорбента. Установление состава и структуры полученного соединения при помощи ряда физико-химических методов.

2. Исследование оптимальных условий (природа и кислотность буферного раствора, изотермы сорбции) комплексообразования ионов тяжелых металлов с функциональными группами гибридного органо-неорганического сорбента.

3. Исследование термической устойчивости сорбционного материала с целью установления возможности повышения эффективности сорбента в процессе хемосорбции при повышенных температурах.

4. Изучение протолитических, комплексообразующих, селективных и регенерационных свойств синтезированного сорбента как важнейших характеристик любого поглотителя.

5. Испытание сорбента в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов. Оценка эффективности сорбента.

6. Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных пиридилалкилированными аминопропилполисилоксанами, с целью расширения области применения синтезированного сорбционного материала. Электрохимическая аттестация созданных сенсоров, включающая апробацию на модельных растворах и реальных объектах. Оценка эффективности электродов.

Данный алгоритм позволяет провести всестороннюю аттестацию сорбента от этапа синтеза до этапа практического применения, а также расширить традиционные области применения подобных материалов за счет создания электрохимических сенсоров — угольно-пастовых ионоселективных электродов.

3.2 Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики

В ходе выполнения 1 и 2 этапов НИР разработаны методы, позволяющие воспроизводимо синтезировать сорбционные материалы определенного состава с требуемым набором физико-химических свойств (химическая, физическая и термическая устойчивость, селективность, обменная емкость) и осознанно варьировать их для использования в качестве сорбентов в процессах разделения, концентрирования и последующего определения ионов тяжелых металлов. Проведена комплексная аттестация синтезированных образцов, включающая изучение протолитических, комплексообразующих, селективных и регенерационных свойств, исследования по термической устойчивости, а также апробацию на модельных и реальных объектах. Показана возможность использования сорбционных материалов в качестве основы высокоселективных электродов для определения ионов меди (II).

Практическое использование материалов может определяться следующими направлениями:

1. Как сорбенты для концентрирования и разделения ионов переходных металлов в сорбционно-спектроскопических методах анализа;
2. Как основа для конструирования ионоселективных электродов.

Основные области применения:

1. Контроль состава сточных вод промышленных предприятий, производящих и перерабатывающих цветные металлы.
2. Эколого-аналитический мониторинг объектов окружающей среды, в частности, природных вод.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки схем очистки сточных вод с применением исследованного в ходе выполнения проекта сорбента. Разработанные методики могут быть востребованы аналитическими лабораториями предприятий реального сектора экономики, а именно теплоэнергетики, металлургии, машиностроения, химической индустрии. Созданные угольно-пастовые электроды также могут быть востребованы аналитическими лабораториями в качестве альтернативы промышленно выпускаемым медьселективным электродам. Кроме того, данные сенсоры могут быть использованы в специальном практикуме по аналитической химии (раздел «электрохимические методы анализа») естественнонаучных вузов.

4 ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР

4.1 Общие сведения о публикациях

В рамках проведения НИР была подана заявка на опубликование статьи: Засухин А.С., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Адамова Л.В., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Москалева Ю.С., Ларина Т.Ю. «Синтез и поверхностно-структурные характеристики нового полисилоксанового ксерогеля» в Журнале Физической Химии (журнал ВАК) с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Статья принята к печати и ориентировочно будет опубликована в марте-апреле 2011 г.

4.2 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ «УрГУ»

(подпись) А.О. Иванов

«15» июля 2010 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
_____ химического факультета
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев рукопись авторов
Засухина А.С., Неудачиной Л.К., Ятлука Ю.Г., Адамовой Л.В., Осиповой В.А., Горбуновой Е.М.,
Москалевой Ю.С., Лариной Т.Ю. «Синтез и поверхностно-структурные характеристики нового
полисилоксанового ксерогеля» на 10 листах

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне.
Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует _____
(следует ли)

получить разрешение _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
_____ может быть опубликован в открытой печати _____
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

декан химического факультета _____ В.А. Черепанов
(подпись)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г. Гришин
(подпись)

Российская академия наук

Редакция «Журнала физической химии»

**119049, Москва, Мароновский переулок, д. 26, телефон 8-499- 238 21 88
e-mail: belenkina@maik.ru**

Справка

Сообщаем, что статья «Синтез и поверхностно-структурные характеристики нового полисилоксанового ксерогеля»

авторы: А.С. Засухин, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, Л.В. Адамова, В.А. Осипова, Е.М. Горбунова, Ю.С. Москалева и Т.Ю. Ларина.

поступила в редакцию «Журнала физической химии»,

получила положительный отзыв рецензента, рекомендована в печать и будет опубликована в «Журнале физической химии» в 2011 г.

Зав.редакцией

(Н.М.Беленкина)

19 июля 2010 г.

УДК 544.723

СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОГО
ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО КСЕРОГЕЛЯА.С. Засухин*, Л.К. Неудачина*, Ю.Г. Ятлук**, Л.В. Адамова*, В.А. Осипова**, Е.М.
Горбунова*, Ю.С. Москалева*, Т.Ю. Ларина***Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург****Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург*

Осуществлен синтез пиридилэтилированного аминопропилполисилоксанового ксерогеля (ПЭАППСК) по золь-гель технологии. Методами элементного анализа и ^1H ЯМР-спектроскопии установлен состав вещества; поверхностно-структурные характеристики ксерогеля определены методами электронной микроскопии и низкотемпературной сорбции азота; проведен термический анализ. Установлено, что содержание функциональных групп в ПЭАППСК составляет 2.43 ммоль/г; ксерогель является мезопористым веществом с развитой поверхностью ($121.71 \text{ м}^2/\text{г}$).

ВВЕДЕНИЕ

Золь-гель метод – процесс, применяемый для получения веществ с определенными химическими, физическими и поверхностно-структурными характеристиками: катализаторов, керамики, стекла и т.д. [1, 2], включающий получение золя и последующий перевод его в гель. Данный метод отличается простотой исполнения, ведется при комнатной температуре либо при небольшом нагревании, дает широкие возможности по введению различных органических групп и позволяет добиться их высокого содержания [3-6]. Золь-гель метод успешно используется для синтеза органо-неорганических материалов, в частности, функционализированных полисилоксановых ксерогелей, хорошо зарекомендовавших себя в качестве высокоэффективных сорбентов для концентрирования, разделения и извлечения ионов тяжелых металлов из сложных смесей в статических и динамических условиях, а также в качестве катализаторов разнообразных реакций [3]. При этом эффективность органо-неорганических материалов определяется не только природой закрепленных функциональных групп, но также поверхностно-структурными характеристиками, от которых во многом зависит дисперсия активных центров и их доступность [7]. Необходимо отметить, что золь-гель метод позволяет получать микро- и мезопористые материалы с высокой удельной площадью поверхности, что является дополнительным преимуществом данной технологии по сравнению с другими способами получения органо-неорганических сорбентов [3, 5].

В течение последнего десятилетия золь-гель метод получения функционализированных сорбентов успешно развивался в вышеупомянутых работах зарубежных авторов. В России в период 2004-2010 гг. данная технология была использована для синтеза полисилоксановых ксерогелей с иминопропионатными [8-10] и тиомочевинными [11] функциональными группами. Вещества были успешно применены в качестве сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из модельных смесей [8-13].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению поверхностно-структурных характеристик нового пиридилэтилированного аминопропилполисилоксанового ксерогеля (ПЭАППСК) с целью оценки перспективности его использования в качестве металл-хелатного сорбента.

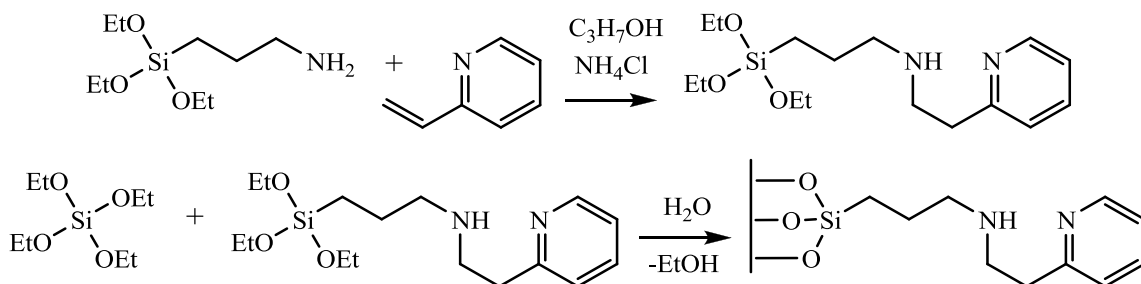
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза пиридилэтилированного аминопропилполисилоксанового ксерогеля (ПЭАППСК). Смесь, содержащую 10.8 см³ (0.10 моль) 2-винилпиридина, 92.7 см³ (1.24 моль) изопропанола, 2.35 г хлорида аммония (0.044 моль) и 11.6 см³ 3-аминопропилтриэтоксисилана (0.05 моль), кипятили с обратным холодильником 8 часов. Затем добавляли 21.5 см³ тетраэтоксисилана (0.10 моль) и 5.0 см³ воды (0.28 моль). Полученный гель оставляли созреть при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего измельчали и промывали изопропанолом в аппарате Сокслета. К получившемуся веществу добавляли 1.01 г натрия металлического (0.044 моль), предварительно растворенного в 50.0 см³ изопропанола. Образовавшуюся соль отмывали водой до отрицательной реакции смывных вод на хлорид-ионы. Конечный продукт сушили при 100°C до постоянной массы. Ксерогель просеивали через сита с размерами ячейки сетки 125, 100 и 71 мкм.

Элементный анализ ксерогеля проводили на автоматическом анализаторе Perkin Elmer PE-2400. Для съемки ¹H ЯМР-спектра ПЭАППСК разрушали NaOH, растворяли в D₂O и снимали на установке ядерного магнитного резонанса BRUKER DRX 400 на частоте 400 МГц относительно ТМС. Термический анализ синтезированного ксерогеля проводили на дериватографе NETZSCH STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos в температурном интервале 40-800°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Микрофотографии образцов были получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390LA (напряжение 2-5 кВ, увеличения X230-25000) в режиме вторичных электронов. Определение параметров пористой структуры и величины удельной площади поверхности органо-неорганического материала осуществляли методом низкотемпературной сорбции азота при -195°C с помощью анализатора Micromeritics Tristar II 3020. Предварительно проводили дегазацию проб в токе гелия при температуре 105-115°C в течение 40-60 минут.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез ПЭАППСК осуществляли в несколько стадий. На первой стадии присоединяли 2-винилпиридин к 3-аминопропилтриэтоксисилану. В качестве катализатора использовали хлорид аммония. Затем проводили совместный гидролиз продукта первой стадии и тетраэтоксисилана в присутствии воды.



Из данных элементного анализа полученного ксерогеля (табл. 1) видно, что содержание углерода, водорода и азота заметно занижено, а кремния – завышено по сравнению с теоретически рассчитанными значениями. Это может быть объяснено, во-первых, неполнотой протекания реакции присоединения 2-винилпиридина к исходному силану, во-вторых, растворением в ходе промывки сорбента низкомолекулярных кремнийорганических олигомеров, образовавшихся на второй стадии синтеза [14].

Строение ПЭАППСК было установлено при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии. Для перевода в жидкую фазу ксерогель предварительно разрушали NaOH, т.о. спектр был получен для соединения состава $\text{Si}(\text{ONa})_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (рис. 1). Отнесение резонансных полос протонов различных групп соединения было осуществлено на основании сравнения экспериментального и теоретически рассчитанного при помощи программного пакета ACD/C+HNMR Predictor (v.12.01) [15] спектров. Сигналы в области δ 0.40-0.52, 1.45-1.60 и 2.50-2.62 соответствуют протонам метиленовых групп 1, 2 и 3 3-аминопропилтриэтоксисилана. Наличие сигналов метиленовых групп 5 и 6 в области δ 2.86-2.97 м.д. и сигналов протонов пиридинового кольца в области δ 7.26-7.32, 7.32-7.38, 7.75-7.83 и 8.40-8.46 м.д., а также отсутствие сигналов винильной группы в области δ 5-7 м.д. подтверждает присоединение 2-винилпиридина к исходному силану. Интенсивная полоса с максимумом при 4.83 м.д. принадлежит протону силанольной группы ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) [16], которая присутствует в составе кремниевой матрицы ПЭАППСК и дополнительно образуется в ходе разложения ксерогеля щелочью. В целом, экспериментальный и теоретически рассчитанный ^1H ЯМР-спектры находятся в хорошем соответствии, на основании чего можно сделать вывод о том, что происходит образование ксерогеля предполагаемого состава. Из соотношения неперекрывающихся сигналов метиленовых протонов основы и протонов пиридинового кольца может быть определена степень присоединения винилпиридина к аминогруппе n , что в свою очередь позволяет рассчитать

концентрацию 2-аминоэтилпиридиновых функциональных групп С в ПЭАППСК. Данные представлены в табл. 1.

Для характеристики морфологии поверхности, а также для определения размера частиц были получены микрофотографии ПЭАППСК в режиме вторичных электронов. Как видно из рис. 2, частицы исследуемого ксерогеля имеют неправильную форму с четко выраженными ребрами. Для оценки их размера было выбрано увеличение X230 в качестве реперного. Средний размер частиц фракции 1 ($100 < r < 125$ мкм) составляет 109.94 мкм, фракции 2 ($71 < r < 100$ мкм) – 81.52 мкм, фракции 3 ($r < 71$ мкм) – 40.71 мкм. Наиболее широкий диапазон разброса значений размера частиц в сравнении со средним наблюдается для фракции 3, наименее широкий – для фракции 2. Анализ микрофотографий, сделанных при последовательном увеличении от X230 до X25000, позволяет сделать вывод о том, что частицы ПЭАППСК состоят из агломератов субмикронного размера. При этом размер пор соизмерим с размером агломератов. Для дальнейшего изучения свойств ксерогеля была выбрана наиболее однородная по размеру частиц фракция 2.

На рис. 3 представлены термоаналитические кривые для ПЭАППСК. Первый участок на кривой ТГ в области 50-150°C, соответствующий потере массы в 2.5% от исходной, связан с испарением физически адсорбированной на поверхности ксерогеля воды. При этом на кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект. Дальнейшее уменьшение массы образца, равное 16.53%, в интервале 150-400°C отвечает началу разрушения органической составляющей вещества, в первую очередь, отщеплением небольших фрагментов, содержащих пиридиновое кольцо. Кроме того, происходит удаление воды из пор ПЭАППСК. Последний участок кривой ТГ при $T > 400^\circ\text{C}$ соответствует окислению органической составляющей до CO_2 , NO и NO_2 , а также конденсации силанольных групп ксерогеля. Наличие экзотермических эффектов на кривой ДСК при $T > 300^\circ\text{C}$ связано с деструкцией органических групп вещества [17, 18]. Выводы о процессах, происходящих с исследуемым ксерогелем при нагревании, сделаны на основе анализа масс-спектрограмм детектора дериватографа. Общая потеря массы ПЭАППСК при 800°C составляет 33.03%, что находится в соответствии с данными элементного анализа.

Изотерма адсорбции-десорбции азота для исследуемого ксерогеля представлена на рис. 4. По классификации BDDT (Brunauer, Deming, Deming, and Teller) кривая относится к IV типу изотерм сорбции [19], характерных для мезопористых веществ. После незначительного подъема в начальной области на адсорбционной ветви наблюдается медленный рост величины сорбции с увеличением относительного давления адсорбтива, а в области давлений, близкой к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает и асимптотически приближается к $P/P_0 = 1$. На графике при $P/P_0 > 0.4$ наблюдается отчетливо выраженный гистерезис, что указывает на значительный объем мезопор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. По современной

классификации IUPAC форму петли гистерезиса можно отнести к типу H3, характерному для сорбентов со щелевидными порами или состоящих из плоскопараллельных частиц.

На основании данных по сорбции азота были рассчитаны величина удельной поверхности ПЭАППСК по методу BET (Brunauer-Emmett-Teller) [20], а также суммарный объем пор и распределение пор по размерам по методу ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda) [21]. Величина удельной поверхности $S_{уд}$ ПЭАППСК составила 121.71 м²/г (табл. 1), что сопоставимо с аналогичной величиной для сорбентов, полученных по золь-гель технологии [22-24]. На дифференциальной кривой распределения пор по размерам для ПЭАППСК (рис. 5) присутствуют несколько пиков: узкий с центром в области 3.6 нм и более широкий с центром в области 18.2 нм. Это говорит о наличии в исследуемом ксерогеле различных групп пор. При этом доминирующими являются поры с размером 10-30 нм (мезопоры). Общий объем пор V ПЭАППСК составил 0.32 см³/г (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами BET, ВЖН и электронной микроскопии показано, что синтезированный по золь-гель технологии пиридилэтилированный аминопропилполисилоксановый ксерогель представляет собой мезопористый материал с развитой удельной поверхностью (121.71 м²/г). Учитывая высокое содержание 2-аминоэтилпиридиновых функциональных групп (2.43 ммоль/г) в составе вещества, способных образовывать с ионом-комплексобразователем шестичленные хелатные циклы, можно сделать вывод о перспективности использования ксерогеля в качестве эффективного сорбента для концентрирования, разделения и извлечения ионов тяжелых металлов из сложных смесей.

Авторы благодарят М.И. Кодесса за съемку и моделирование спектра ¹H ЯМР, а также Н.В. Таракину за съемку электронных микрофотографий образцов.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы. Госконтракт № П749 от 12.08.2009 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Øye G., Glomm W.R., Vrålstad T. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 123-126. P. 17.
2. Mackenzie J.D. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2003. V. 26. P. 23.
3. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2861.
4. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. // Mater. Letters. 2007. V. 61. P. 4553.
5. Pavan F.A., de Magalhães W.F., de Luca M.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 311. P. 54.
6. Collinson M.M. // Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. P. 30.
7. Price P.M., Clark J.H., Macquarrie D.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 101.

8. Ятлук Ю.Г., Еремин Д.В., Неудачина Л.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 12. С. 2620.
9. Ятлук Ю.Г., Журавлев Н.А., Корякова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1783.
10. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 391.
11. Голуб А.Я., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. С. 1151.
12. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г. // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 64.
13. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Вишников А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1001.
14. El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., El-Ashgar N.M. // Anal. Lett., 2001. V. 34. P. 2189.
15. ACD/C+HNMR Predictor, version 12.01, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto ON, Canada, www.acdlabs.com, 2009.
16. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
17. Bogatyr'ov V.M., Borysenko M.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. P. 335.
18. Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1071.
19. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310с.
20. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
21. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
22. Vaghetti J.C.P., Zat M., Bentes K.R.S. et al // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 376.
23. Pavan F.A., Costa T.M.H., Benvenutti E.V. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 226. P. 95.
24. Arenas L.T., Vaghetti J.C.P., Moro C.C. et al. // Mater. Letters. 2004. V. 58. P. 895.

Таблица 1. Данные элементного анализа и ^1H ЯМР-спектроскопии, содержание функциональных групп и поверхностно-структурные характеристики ПЭАППСК

Элемент	Элем. анализ		n	C , ммоль/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V , см ³ /г
	Теор., мас. %	Эксп. мас. %				
C	35.80	23.83	0.75	2.43	121.71	0.32
H	4.51	3.26				
N	8.35	5.30				
Si	25.11	28.02				

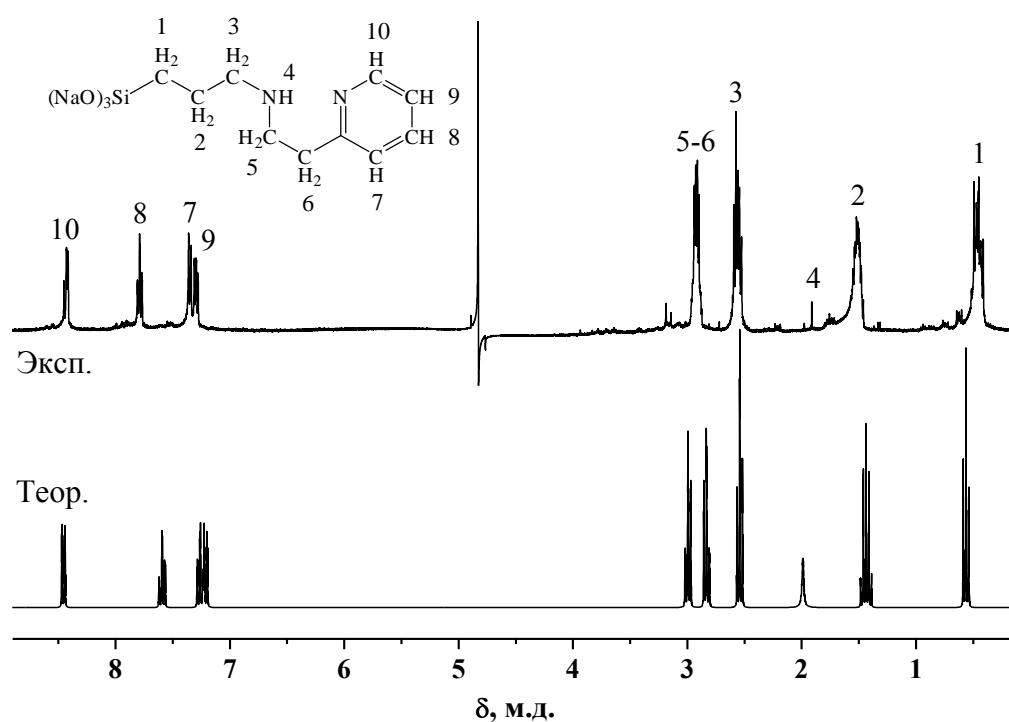


Рис. 1.

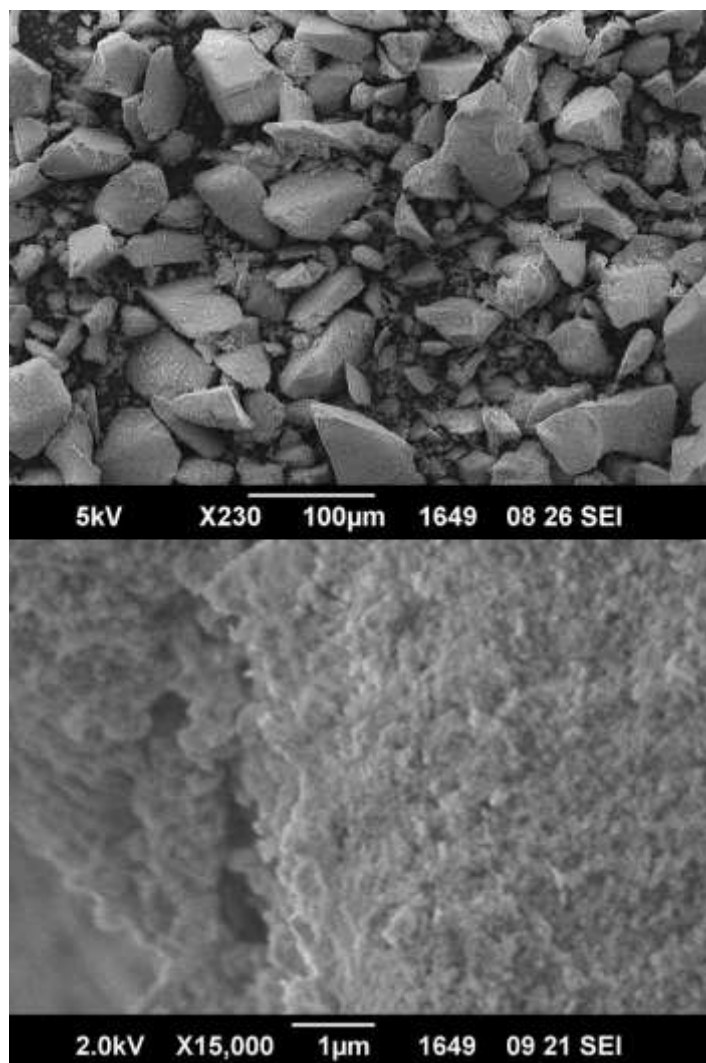


Рис. 2.

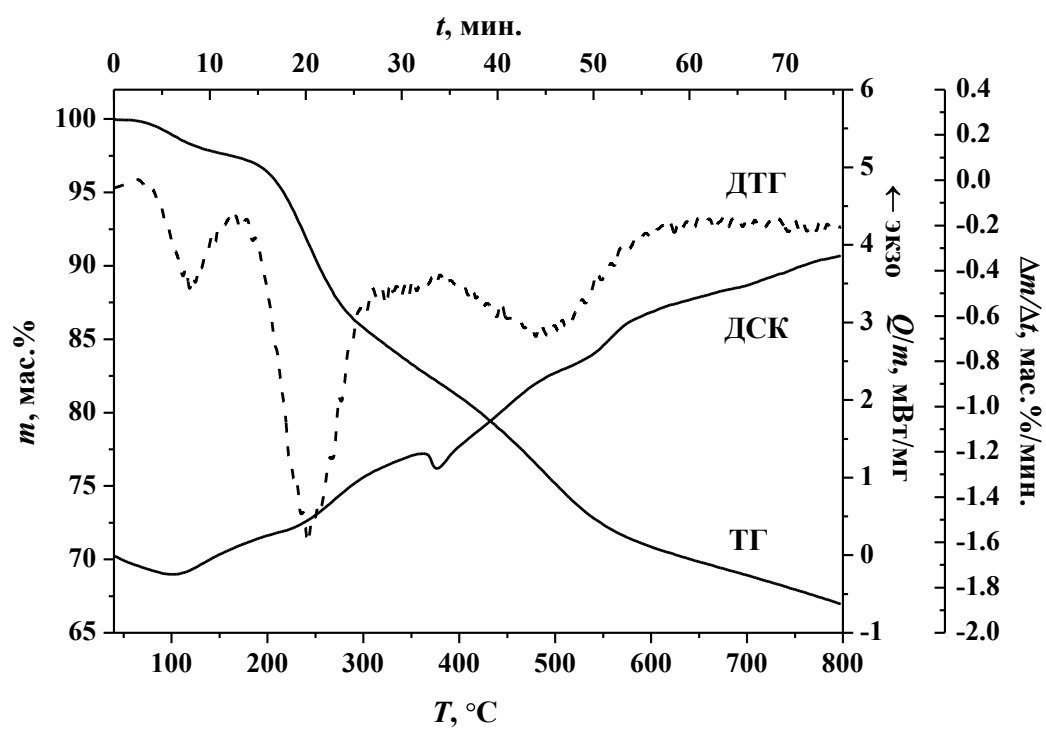


Рис. 3.

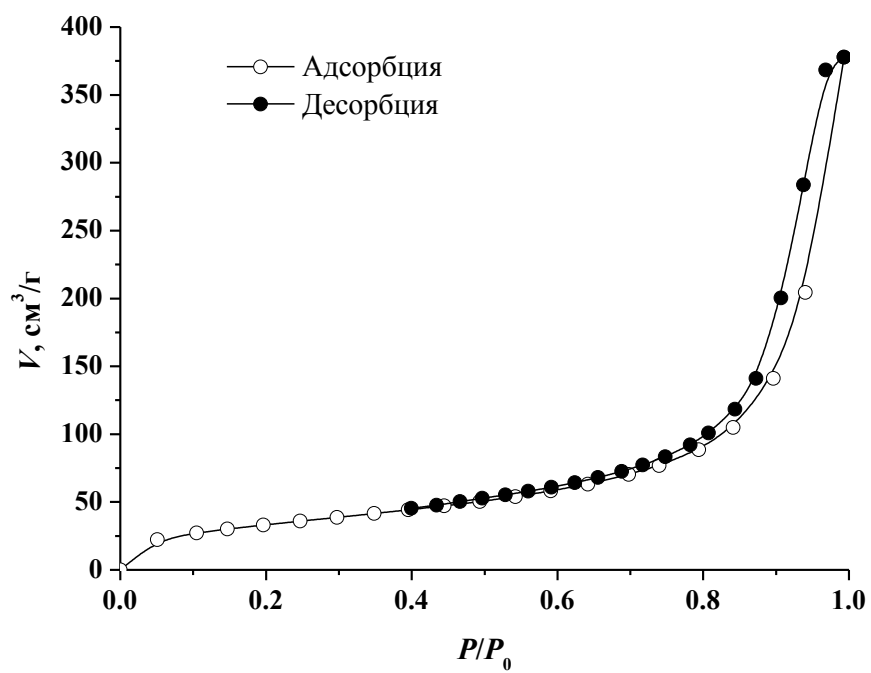


Рис. 4.

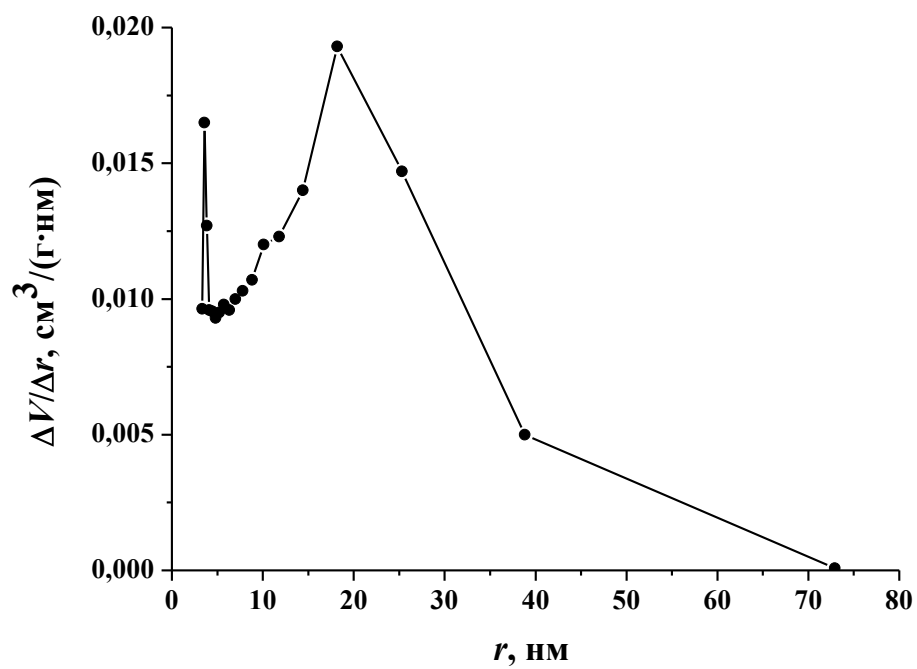


Рис. 5.

Рис. 1. Экспериментально полученный и теоретически рассчитанный ^1H ЯМР-спектры продукта разложения ПЭАППСК в NaOH.

Рис. 2. Микрофотографии ПЭАППСК при различном увеличении (размер частиц $r < 71$ мкм).

Рис. 3. Термоаналитические кривые для ПЭАППСК.

Рис. 4. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для ПЭАППСК.

Рис. 5. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для ПЭАППСК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, по направлению «Органическая и элементоорганическая химия. Аналитическая химия органических соединений», мероприятию 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами», конкурсу № НК-262П, проекту «Синтез новых гибридных сорбентов, содержащих алкиламинопиридиновые фрагменты, с целью их применения в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод» по 2 этапу НИР были получены следующие результаты:

1. Проведено исследование термической устойчивости пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана. Показано, что сорбционный материал является термически устойчивым веществом вплоть до температуры 150°C. Это позволяет увеличить эффективность полисилоксана при извлечении тяжелых металлов из водных сред за счет проведения сорбционного эксперимента при достаточно высоких температурах.

2. Изучены протолитические, комплексообразующие, селективные и регенерационные свойства синтезированного сорбента. Определена константа диссоциации функциональных групп пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана ($pK_{b1}=7.11$). Установлено, что данная характеристика отличается от константы диссоциации мономерного аналога. При помощи модели химической связи установлены константы комплексообразования между функциональными группами пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана и ионами меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) и кадмия (II), $\lg\beta_1$ которых соответственно равны 2.27, 2.06, 1.89, 2.06 и 1.53. Показано, что наиболее устойчивы комплексы с ионами меди (II). При изучении селективных свойств сорбента также показано, что исследуемый сорбент проявляет селективность при извлечении ионов меди (II) из аммиачно-ацетатного раствора с $pH=6.5$ в присутствии эквимольных количеств ионов кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II). Отмечено, что наилучшим десорбирующим агентом для пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана является 1 моль/дм³ азотная кислота.

3. Пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан испытан в процессе разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных растворов и реальных объектов. Показано, что применение сорбента для анализа реального объекта (водопроводной воды) позволяет определять содержания тяжелых металлов с высокой достоверностью за пределами определения метода ААС с пламенной атомизацией.

4. Пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан использован в качестве модификатора при создании угольно-пастовых электродов. Проведена электрохимическая аттестация созданных сенсоров: определены рабочий диапазон pH, область линейности и крутизна электродной функции, время отклика, предел обнаружения, коэффициенты потенциометрической селективности. Установлено, что электроды обладают селективным откликом на ионы меди. Отмечено, что электрод, содержащий 10.0% модификатора обладает наилучшими характеристиками среди исследуемых. Также электрод превосходит по таким параметрам как предел обнаружения и крутизна электродной функции промышленно выпускаемые медьселективные электроды (например, ЭЛИС-131Cu фирмы "Измерительная техника ИТ", Россия), что позволяет определять ионы меди (II) в растворе с более низкой концентрацией данного металла и с меньшей погрешностью. Кроме того, созданный угольно-пастовый электрод был апробирован для определения ионов меди в модельных растворах при помощи метода потенциометрического титрования и в реальном объекте (речной воде) при помощи метода прямой ионометрии. Экспрессность определения, низкая погрешность определения, а также возможность проведения анализа при концентрациях ионов ниже ПДК как минимум в 100 раз позволяют рекомендовать угольно-пастовый электрод, модифицированный пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном, для внедрения в аналитическую практику.

5. Выработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической и электрохимической методик определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. В Журнал Физической Химии (журнал ВАК) подана заявка на опубликование статьи, отражающей основные результаты НИР, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Статья принята к печати и ориентировочно будет опубликована в марте-апреле 2011 г.

Также выделен алгоритм, позволяющий увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов и закономерностей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Голуб А.Я., Неудачина Л.К., Горбунова Е.М. Масс-спектрометрический анализ продуктов термического разложения тиокарбомоилированного полисилоксана. //Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск, 2010. Т. 3. С. 13-14.
2. Bogatyr'ov V.M., Borysenko M.V. Thermal destruction of polydimethyl-siloxane on a phosphorus-containing silica surface //J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. N 2. P. 335-344.
3. Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л. и др. Влияние соотношения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое //Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1071-1077.
4. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В. и др. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 147–152.
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
6. Кичигин О.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. № 1. С. 68-71.
7. Reichard R.E., Fernelius W.C. Formation constants of 6-methyl-2-picolylmethylamine with some common metal ions //J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 380-381.
8. Mayer J.M., Testa B. Structural factors affecting the basicity of ω -pyridylalkanols, ω -pyridylalkanamides and ω -pyridylalkylamines //Helv. Chim. Acta. 1982. V. 65. N 6. 1868-1884.
9. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 286 с.
10. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 335 с.
11. Copeland V.C., Singh Ph., Hatfield W.E. et al. The crystal and molecular structure of dibromo(2-(2-aminoethyl)pyridine)copper(II). //Inorganic Chemistry. 1972. V. 11. №8. P. 1826-1830.
12. Lewis D.L., Hodgson D.J. Molecular structure of diperchloratobis[2-(2-aminoethyl)pyridine]copper(II). //Inorganic Chemistry. 1974. V. 13. №1. P. 143-147.
13. Ghosh M., Majee A., Nethaji M. et al. Syntheses and characterization of $\text{trans}[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2][\text{L}' = 2\text{-(aminomethyl)pyridine}]$, $\text{trans}[\text{NiL}_2''(\text{NSC})_2][\text{L}'' = 2\text{-(2-aminoethyl)pyridine}]$ and $\text{trans}[\text{NiL}_2''(\text{NSC})_2][\text{L}'' = 2\text{-(2-methylaminoethyl)pyridine}]$ complexes: X-ray single crystal structure of $\text{trans}[\text{NiL}_2'(\text{NSC})_2][\text{L}' = 2\text{-(2-aminoethyl)pyridine}]$. //Inorganica Chimica Acta. 2009. V. 362. №6. P. 2052-2055.

14. Copeland V.C., Hodgson D.J. Structure of Bis[2(2-aminoethyl)pyridine] copper(II) Iodide. // Inorganic Chemistry. 1973. V. 12. №9. P. 2157-2160.
15. Phirtu Singh, Vicki C. Copeland, William E. Hatfield, and Derek J. Hodgson. Preparation and structure of Bromobis (2-(2-aminoethyl) pyridine) copper (II) Bromide. // The Journal of Physical Chemistry. 1972. V. 76. №20. P. 2887-2891.
16. Засухин А.С., Москалева Ю.С., Музипова Э.Ф., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. Сорбция ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном //Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2009». Одесса, 2009. Т. 15. С. 90-94.
17. Музипова Э.Ф., Засухин А.С., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Осипова В.А. Изотермы сорбции тяжелых металлов пиридилалкилированными аминопропилполисилоксанами //Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2010. С. 134-135.
18. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 279 с.
19. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
20. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
21. Шамрицкая И.П., Матвеева М.В. Теория и практика сорбционных процессов.//Известия Челябинского научного центра. 1988. № 2. С. 121-130.
22. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Химия, 1975. 532 с.
23. Кулапин А.И., Матерова Е.А., Кулапина Е.Г. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами //Заводская лаборатория. 2002. Т. 68. № 12. С 3–11.
24. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.
25. Perez M., Martin L.P., Quintana J.C. et al. Influence of different plasticizers on the response of chemical sensors based on polymeric membranes for nitrate ion determination //Sensors and Actuators B: Chemical. 2003. V. 89. N 3. P. 262-268.
26. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
27. Ионоселективные электроды. Под. ред. Р. Дарста. М.: Мир, 1972. 730 с.
28. Švancara I., Walcarius A., Kalcher K. et al. Carbon paste electrodes in the new millennium //Cent. Eur. J. Chem. 2009. V. 7. N 4. P. 598–656.

29. Hu X., Leng Z. Highly selective and super-Nernstian potentiometry for determination of Cu^{2+} using carbon paste electrode. //Anal. Let. 1995. V. 28. P. 979-989.
30. Abbaspour A., Moosavi S.M. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method. //Talanta. 2002. V. 56. N 1. P. 91-96.
31. Javanbakht M., Badiei A., Ganjali M.R. et al. Use of organofunctionalized nanoporous silica gel to improve the lifetime of carbon paste electrode for determination of copper(II) ions. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 601. P. 172–182.
32. Abu-Shawisha H.M., Saadehb S.M., Hussiena A.R. et al. Enhanced sensitivity for Cu(II) by a salicylidine-functionalized polysiloxane carbon paste electrode. //Talanta. 2008. V. 76. P. 941–948.
33. Лакиза Н.В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами. Дисс... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 121 с.
34. Buck P.R., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. //J. Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. N 12. P. 2527-2536.
35. Cali C., Foix D., Taillades G. et al. Copper (II) selective electrode based on chalcogenide materials: study of the membrane/solution interface with electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. //Anal. Chim. Acta. 2002. V. 253. P. 197.
36. Lindner E., Toth K., Pungor E. Definition and determination of response time of ion selective electrodes. //J. Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. N 3. P. 469-479.
37. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов. Д.: Норд-компьютер, 2007. 206 с.
38. Wang H. X., Min. P. A method of determining selectivity coefficients based on the practical slope of ion selective electrodes. //J. Chin. Chem. Lett. 2002. V. 13. N 4. P. 355-358.
39. Mar'yanov B.M., Pozdnyakov E.V. Mathematical equations for potentiometric analysis by the multiple addition method. //J. Anal. Chem. 2006. V. 61. N 6. P. 540-543.